

# Intermediäre Belüftung zur Optimierung der Biogasqualität und -quantität

Von der  
Fakultät Architektur, Bauingenieurwesen und  
Umweltwissenschaften  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina  
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines  
**Doktoringenieurs (Dr.-Ing.)**  
genehmigte

**Dissertation**

von  
Timo Thiel  
geboren am 07.08.1980  
aus Braunschweig

Eingereicht am 12. Juni 2012  
Disputation am 21. Februar 2013

Berichterstatter Prof. Dr.-Ing. Klaus Fricke  
Prof. Dr.-Ing. habil. Werner Bidlingmaier

(2013)



Ich widme diese Arbeit meinem  
Bruder

Christian Thiel



## **Danksagung**

Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) im Rahmen eines Promotionsstipendiums gefördert und am Leichweiß-Institut der Technischen Universität Braunschweig angefertigt. Für die Möglichkeit des freien und selbstständigen Forschens möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Klaus Fricke ebenso bedanken, wie für die Möglichkeit das Promotionsthema auf nationalen und internationalen Tagungen vorzustellen.

Für die freundschaftliche Atmosphäre während der Jahre am Institut möchte ich mich bei meinen Kollegen und studentischen Hilfskräften herzlich bedanken. Dies gilt insbesondere für meine Bürokollegen Herrr Dr.-Ing. Tobias Bahr und Herrn Sebastian Wanka, denen ich für viele anregende Diskussionen und motivierende Worte danken möchte. Herrn Dr.-Ing. Kai Münnich möchte ich für seine konstruktive Kritik und Ideen während der Promotion danken. Ebenfalls gilt Frau Almes und Herrn Dr.-Ing. Oliver Kugelstadt für ihre kollegiale und fachliche Unterstützung während der letzten Jahre mein Dank.

Bedanken möchte ich mich auch bei der Prüfungskommission, bestehnd aus Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Wolfgang Niemeier, Herrn Prof. Dr. mont. Michael Nelles und Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Werner Bidlingmaier.

Ganz besonderer Dank gilt meiner Frau Sonja, meinem Bruder Alexander und meinen Eltern Joachim und Edelgard für ihre liebevolle Unterstützung.

Braunschweig, März 2013

Timo Thiel



# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>i</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>v</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>xi</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>xiii</b>
<b>1 Einleitung und Problemstellung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1 Biochemische Grundlagen . . . . .	3
2.1.1 Biomasse . . . . .	3
2.1.2 Grundlagen des anaeroben Abbaus . . . . .	5
2.1.3 Allgemeine Charakterisierung der anaeroben Abbaubar- keit organischer Stoffe . . . . .	11
2.2 Chemische und physikalische Grundlagen . . . . .	14
2.2.1 Abweichung reales/ideales Gas . . . . .	14
2.2.2 Temperatur . . . . .	16
2.2.3 Allgemeine Theorien zu Stoffübergangsvorgängen . . . . .	24
2.2.4 Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten . . . . .	29
2.2.5 pH-Wert . . . . .	35
2.2.6 Redoxpotential . . . . .	38
2.2.7 Sauerstoff . . . . .	41
2.2.8 Hemm- und Störstoffe . . . . .	43
2.3 Verfahrenstechnische Grundlagen . . . . .	45
2.3.1 Verfahrensübersicht . . . . .	45
2.3.2 Anlieferung und Lagerung . . . . .	45

2.3.3	Aufbereitung . . . . .	45
2.3.4	Biogasprozess . . . . .	47
2.3.5	Temperaturbereiche . . . . .	47
2.3.6	Trockensubstanzgehalt . . . . .	48
2.3.7	Prozessstufen . . . . .	48
2.3.8	Beschickungsart der Anlagen . . . . .	49
2.3.9	Gasaufbereitungsverfahren . . . . .	54
2.4	Ableitung des Forschungsbedarfs . . . . .	64
<b>3</b>	<b>Material und Methoden</b>	<b>65</b>
3.1	Mess- Analysemethoden . . . . .	65
3.1.1	Probenaufbereitung und Lagerung . . . . .	65
3.1.2	Standardisierte Mess- und Analysemethoden . . . . .	65
3.1.3	Berechnungsgrundlagen . . . . .	69
3.2	Versuchsanlagen . . . . .	74
3.2.1	Versuchsaufbau zur Bestimmung der Gasbildung (GB <sub>21</sub> )	74
3.2.2	Kontinuierliche Labortest . . . . .	75
<b>4</b>	<b>Versuchsdurchführung</b>	<b>77</b>
4.1	Versuche Modellsubstrat . . . . .	77
4.2	Optimale Raumbelastung . . . . .	78
4.3	Versuchsvarianten Oxitationsmittel . . . . .	79
4.4	Kontinuierliche Versuche . . . . .	79
<b>5</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>83</b>
5.1	Einleitung . . . . .	83
5.2	Gasbildungspotentiale der Einzelkomponenten . . . . .	83
5.2.1	Einleitung in die Versuchsreihe . . . . .	83
5.2.2	Auswertung der Versuchsreihe . . . . .	84
5.2.3	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	87
5.3	Vergleich einer fett- bzw. ölhaltigen Lipidfraktion . . . . .	88
5.3.1	Einleitung in die Versuchsreihe . . . . .	88
5.3.2	Auswertung der Versuchsreihe . . . . .	88
5.3.3	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	89
5.4	Kinetik Substratgemische . . . . .	90



5.4.1	Einleitung in die Versuchsreihe . . . . .	90
5.4.2	Auswertung der Versuchsreihe . . . . .	90
5.4.3	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	92
5.5	Bestimmung der optimalen GB-Raumbelastung . . . . .	92
5.5.1	Einleitung in die Versuchsreihe . . . . .	92
5.5.2	Auswertung der Versuchsreihe . . . . .	93
5.5.3	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	94
5.6	Einfluss von $\text{H}_2\text{O}_2$ auf die Gasbildung . . . . .	95
5.6.1	Einleitung in die Versuchsreihe . . . . .	95
5.6.2	Auswertung der Versuchsreihe . . . . .	95
5.6.3	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	97
5.7	$\text{O}_2$ -Einfluss auf die Gasproduktion . . . . .	97
5.7.1	Einleitung in die Versuchsreihe . . . . .	97
5.7.2	Auswertung der Versuchsreihe . . . . .	98
5.7.3	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	99
5.8	Einfluss der Luftwechselrate auf den Gasaustrag . . . . .	100
5.8.1	Einleitung in die Versuchsreihe . . . . .	100
5.8.2	Auswertung der Versuchsreihe . . . . .	100
5.8.3	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	104
5.9	Bestimmung des integralen Gasgehalts . . . . .	105
5.9.1	Einleitung in die Versuchsreihe . . . . .	105
5.9.2	Auswertung der Versuchsreihe . . . . .	105
5.9.3	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	107
5.10	$k_l a$ -Bestimmung für verschiedene LWR . . . . .	107
5.10.1	Einleitung in die Versuchsreihe . . . . .	107
5.10.2	Auswertung der Versuchsreihe . . . . .	108
5.10.3	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	109
5.11	Organikabbau durch Sauerstoffeintrag . . . . .	110
5.11.1	Einleitung in die Versuchsreihe . . . . .	110
5.11.2	Auswertung der Versuchsreihe . . . . .	110
5.11.3	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	111
5.12	Kontinuierliche Versuche . . . . .	111
5.12.1	Einleitung in die Versuchsreihe . . . . .	111
5.12.2	Auswertung der Versuchsreihe . . . . .	112

5.12.3 Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	122
5.13 Energiebilanz der Intermediären Belüftung . . . . .	123
5.13.1 Einleitung . . . . .	123
5.13.2 Berechnung des Energiebedarfs . . . . .	123
5.13.3 Berechnung des Energieverlustes durch Methanschlupf .	129
5.13.4 Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	130
<b>6 Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>131</b>
<b>7 Ausblick</b>	<b>135</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>137</b>
<b>A Abbildungsanhang</b>	<b>153</b>
A.1 Gasbildungspotentiale der Einzelkomponenten . . . . .	153
A.2 Gasbildungspotentiale bei unterschiedlichen Raumbelastungen .	158
A.3 Untersuchung der Einwirkdauer von O <sub>2</sub> auf die Gasproduktion .	169
A.4 $k_l a$ -Bestimmung . . . . .	175
A.5 Organikabbau durch Sauerstoffeintrag . . . . .	178
A.6 kontinuierliche Versuche . . . . .	178
<b>B Tabellenanhang</b>	<b>181</b>
B.1 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> auf die Gasbildung . . . . .	181

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Übersicht biologische Stabilität . . . . .	12
2.2	Typische Verläufe von Biogassummenkurven [VDI, 2006] . . . .	13
2.3	An- und Abstoßungskräfte zweier Moleküle [Atkins u. a., 2001] .	14
2.4	Kompressionsfaktor in Abhängigkeit vom Druck [Atkins u. a., 2001] . . . . .	15
2.5	Verteilung der Aktivierungsenergie [Riedel, 2004] . . . . .	17
2.6	Temperatureinfluss auf die Enzymaktivität . . . . .	18
2.7	Einfluss von Katalysatoren auf die Spaltung von Wasserstoff- peroxid [Kremer und Schulz, 2011] . . . . .	19
2.8	Temperaturoptima von Mikroorganismen [Madigan u. a., 2001] .	20
2.9	Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit einiger Gase [Sonnleit- ner, 1983] . . . . .	25
2.10	Übersicht der Widerstände beim Stofftransport [Christen, 2009]	25
2.11	Zweifilmtheorie [Christen, 2009] . . . . .	27
2.12	Penetrations- und Oberflächenerneuerungstheorie [Christen, 2009]	29
2.13	Bestimmung des $k_{la}$ -Wertes nach der dynamischen Methode [Rau und Graßl, 2011] . . . . .	32
2.14	$k_{la}$ -Bestimmung . . . . .	33
2.15	Temperatureinfluss auf den $k_{la}$ -Wert [Ory u. a., 1999] . . . . .	33
2.16	Blasenaufstiegsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Blasengröße [Otten, 2007] . . . . .	35
2.17	Abhängigkeit des $\text{NH}_4^+$ - $\text{NH}_3$ -Gleichgewichts vom pH-Wert [Kroiss, 1985] . . . . .	37
2.18	Hemmung der Methanbildung aus Essigsäure durch $\text{NH}_3$ [Kroiss, 1985] . . . . .	37

2.19	Zusammenhang zwischen pH- Wert und Dissoziationsgleichgewicht $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ [Kroiss, 1985]	38
2.20	Standard-Redoxpotential $E'_0$ bei pH 7; $25^\circ\text{C}$ [Reineke und Schlömann, 2007]	40
2.21	Schädigende Wirkung oxidativer Verbindungen [Steinegger, 2010]	42
2.22	Verfahrensablauf der Biogasherstellung, aus [FNR, 2006], verändert nach [Jäckel, 2002]	46
2.23	Konzentrationsverlauf in einer Rührkesselskaskade [Fitzer u. a., 1995], verändert	49
2.24	Konzentrationsverlauf in einem Batchreaktor [Fitzer u. a., 1995], verändert	51
2.25	Kontinuierlich betriebener Rührkessel [Fitzer u. a., 1995], verändert	52
2.26	Konzentrationsverlauf im Pfropfenstormreaktor [Fitzer u. a., 1995], verändert	53
2.27	Druckwechseladsorption mit vier Adsorbereinheiten [DWA, 2011]	59
2.28	Druckwäsche mit Regeneration [DWA, 2011]	60
2.29	Chemische Absorption mit organischem Lösungsmittel [DWA, 2011]	61
3.1	Bioabfall für kontinuierliche Versuche	68
3.2	Darstellung der Michaelis-Menten Gleichung und der Parameter $v_{max}$ und $K_m$ [Chmiel und Briechle, 2006]	72
3.3	Skizze eines Reaktor der kontinuierlichen Anlage	76
5.1	Gasbildungspotential der Einzelkomponenten	85
5.2	Auswertung des Gasbildungsverlaufs mit Hilfe des kinetischen Modells	86
5.3	Vergleich des Einflusses von Öl bzw. Fett auf die Biogasausbeute im Modellbioabfall	89
5.4	Gegenüberstellung der Gasbildungssummenkurven des Modellbioabfalls mit addierten Einzelsubstratsummenkurven	91
5.5	Bestimmung der maximalen Raumbelastung für die Gärtests. Die Nummerierung der Proben entspricht der Raumbelastung in $\text{g}_{oTS}/\text{l}$	93

5.6	Gasbildungssummenkurven der Gärrestbehandlung mit Wasserstoffperoxid . . . . .	95
5.7	Gasbildungssummenkurven normiert auf den 10. Versuchstag . .	97
5.8	Einfluss der Sauerstoffbehandlungsdauer auf die Gasproduktion	99
5.9	Einfluss der Luftwechselrate auf die Kohlenstoffdioxidkonzentration in der Abluft . . . . .	101
5.10	Ausgetragene Kohlenstoffdioxidfracht bei unterschiedlichen Belüftungsgraten . . . . .	102
5.11	Methankonzentration im Abgasstrom . . . . .	103
5.12	Verlauf des Methanschlupfes bezogen auf das ausgetriebene Kohlenstoffdioxid . . . . .	104
5.13	Integraler Gasgehalt in Abhängigkeit der Belüftungsrate in l/min	106
5.14	Linearisierte Bereiche der Sauerstoffaufnahmekurven bei unterschiedlichen Luftwechselraten . . . . .	108
5.15	Sauerstoffverbrauchskurve und dessen Linearisierung (rot) . . .	111
5.16	Übersicht der Prozessparameter . . . . .	114
5.17	Gesamtübersicht des Verlaufs der Gasquantität . . . . .	115
5.18	Gesamtübersicht des Verlaufs der Gasqualität während der kontinuierlichen Versuche . . . . .	117
5.19	Verlauf der flüchtigen organischen Säuren und des gesamt anorganischen Kohlenstoffs nach Beendigung der Versuche . . . . .	118
5.20	Einfluss der Belüftung auf die Methanfracht . . . . .	119
5.21	Einfluss der Belüftung auf die Prozessparameter pH-Wert und Redoxpotential . . . . .	122
5.22	Druckverlust unterschiedlicher Belüftungselemente in Abhängigkeit des Luftvolumenstroms, [Wagner und Loock, 2009] . . .	124
A.1	Gasbildungspotential Apfel . . . . .	153
A.2	Gasbildungspotential Fett . . . . .	154
A.3	Gasbildungspotential Karotte . . . . .	154
A.4	Gasbildungspotential Kartoffel . . . . .	155
A.5	Gasbildungspotential Kohl . . . . .	155
A.6	Gasbildungspotential Öl . . . . .	156
A.7	Gasbildungspotential Stroh . . . . .	156
A.8	Gasbildungspotential Modellbioabfall . . . . .	157

A.9	Gasbildungspotential des Modellbioabfalls mit Fett bei einer Raum- belastung von $3\text{ g}_{oTS}/l$ . . . . .	158
A.10	Gasbildungspotential des Modellbioabfalls mit Fett bei einer Raum- belastung von $4\text{ g}_{oTS}/l$ . . . . .	159
A.11	Gasbildungspotential des Modellbioabfalls mit Fett bei einer Raum- belastung von $5\text{ g}_{oTS}/l$ . . . . .	159
A.12	Gasbildungspotential des Modellbioabfalls mit Fett bei einer Raum- belastung von $6\text{ g}_{oTS}/l$ . . . . .	160
A.13	Gasbildungspotential des Modellbioabfalls mit Fett bei einer Raum- belastung von $7\text{ g}_{oTS}/l$ . . . . .	160
A.14	Gasbildungspotential des Modellbioabfalls mit Fett bei einer Raum- belastung von $8\text{ g}_{oTS}/l$ . . . . .	161
A.15	Gasbildungspotential des Modellbioabfalls mit Fett bei einer Raum- belastung von $9\text{ g}_{oTS}/l$ . . . . .	161
A.16	Gasbildungspotential des Modellbioabfalls mit Fett bei einer Raum- belastung von $10\text{ g}_{oTS}/l$ . . . . .	162
A.17	Gasbildungspotential des Modellbioabfalls mit Fett bei einer Raum- belastung von $11\text{ g}_{oTS}/l$ . . . . .	162
A.18	Gasbildungspotential des Modellbioabfalls mit Fett bei einer Raum- belastung von $12\text{ g}_{oTS}/l$ . . . . .	163
A.19	Gasbildungspotential des Modellbioabfalls mit Fett bei einer Raum- belastung von $13\text{ g}_{oTS}/l$ . . . . .	163
A.20	Gasbildungspotential des Modellbioabfalls mit Fett bei einer Raum- belastung von $14\text{ g}_{oTS}/l$ . . . . .	164
A.21	Gasbildungspotential des Modellbioabfalls mit Fett bei einer Raum- belastung von $15\text{ g}_{oTS}/l$ . . . . .	164
A.22	Gasbildungspotential des Modellbioabfalls mit Fett bei einer Raum- belastung von $16\text{ g}_{oTS}/l$ . . . . .	165
A.23	Gasbildungspotential des Modellbioabfalls mit Fett bei einer Raum- belastung von $17\text{ g}_{oTS}/l$ . . . . .	165
A.24	Gasbildungspotential des Modellbioabfalls mit Öl bei einer Raum- belastung von $3\text{ g}_{oTS}/l$ . . . . .	166
A.25	Gasbildungspotential des Modellbioabfalls mit Öl bei einer Raum- belastung von $6\text{ g}_{oTS}/l$ . . . . .	167

A.26 Gasbildungspotential des Modellbioabfalls mit Öl bei einer Raum- belastung von $7\text{ g}_{oTS}/l$ . . . . .	167
A.27 Gasbildungspotential des Modellbioabfalls mit Öl bei einer Raum- belastung von $15\text{ g}_{oTS}/l$ . . . . .	168
A.28 Gasbildungspotential des Modellbioabfalls mit Öl bei einer Raum- belastung von $17\text{ g}_{oTS}/l$ . . . . .	168
A.29 Gasbildungspotential ohne Belüftung . . . . .	169
A.30 Gasbildungspotential nach 5 min Belüftung . . . . .	170
A.31 Gasbildungspotential nach 10 min Belüftung . . . . .	170
A.32 Gasbildungspotential nach 15 min Belüftung . . . . .	171
A.33 Gasbildungspotential nach 30 min Belüftung . . . . .	171
A.34 Gasbildungspotential nach 45 min Belüftung . . . . .	172
A.35 Gasbildungspotential nach 60 min Belüftung . . . . .	172
A.36 Gasbildungspotential nach 90 min Belüftung . . . . .	173
A.37 Gasbildungspotential nach 120 min Belüftung . . . . .	173
A.38 Gasbildungspotential nach 180 min Belüftung . . . . .	174
A.39 Gasbildungspotential nach 240 min Belüftung . . . . .	174
A.40 Sauerstoffaufnahme­kurve für Belüftung mit $0,24\text{ l/min}$ . . . . .	175
A.41 Sauerstoffaufnahme­kurve für Belüftung mit $0,45\text{ l/min}$ . . . . .	176
A.42 Sauerstoffaufnahme­kurve für Belüftung mit $0,90\text{ l/min}$ . . . . .	176
A.43 Sauerstoffaufnahme­kurve für Belüftung mit $1,35\text{ l/min}$ . . . . .	177
A.44 Sauerstoffaufnahme­kurve für Belüftung mit $1,80\text{ l/min}$ . . . . .	177
A.45 Sauerstoffverbrauchskurven . . . . .	178
A.46 Gesamtübersicht Gasvolumen . . . . .	179
A.47 Konzentrationsverlauf von Reaktor R1 und R2 . . . . .	179
A.48 Konzentrationsverlauf von Reaktor R3 und R4 . . . . .	180





# Tabellenverzeichnis

2.1	Zusammensetzung der pflanzlichen und tierischen Biomasse . . .	4
2.2	Biologische Halbwertzeiten der polymeren Bestandteile der Bio- masse . . . . .	4
2.3	Vorkommen, Abbaubarkeit und Gaserträge ausgewählter orga- nischer Substanzen . . . . .	11
2.4	Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit und Aktivierungsener- gie bei der unkatalysierten und katalysierten Zersetzung von Wasserstoffperoxid [Kremer und Schulz, 2011] . . . . .	19
2.5	Henry-Konstante für Wasser [Dean und Lange, 1999] . . . . .	24
2.6	Grenzwerte für einige Schwermetalle bei 20% Hemmung [Braun, 1982] . . . . .	43
2.7	Typische Hemmstoffe bei anaeroben Prozessen [Weiland, 2001b]	44
2.8	Einteilung der Verfahren . . . . .	47
2.9	Einspeisequalitäten . . . . .	54
3.1	Mess- und Analysemethoden . . . . .	66
3.2	Substrate und Vergärbarkeit . . . . .	67
4.1	Versuchsvarianten Batchversuche . . . . .	77
4.2	Einwaagen des Modellbioabfalls bei vorgegebenen Raumbelas- tungen . . . . .	78
4.3	Versuchsvarianten Oxidationsmittel . . . . .	79
4.4	Versuchsvarianten kontinuierlicher Betrieb . . . . .	80
5.1	TS und oTS-Gehalte der eingesetzten Substrate . . . . .	84
5.2	Paramter des kinetischen Modells . . . . .	87
5.3	Kinetische Auswertung ModBio/Einzelsubstrate . . . . .	91

5.4	Bestimmung des integralen Gasgehalts . . . . .	107
5.5	$k_La$ -Werte . . . . .	109
5.6	Versuchsvarianten kontinuierlicher Betrieb . . . . .	112
5.7	Vergleich des Methanschlupfes zur Aufreinigungsleistung durch die Belüftung . . . . .	121
5.8	Ausgangsdaten zur Berechnung des Energieverbrauchs . . . . .	125
5.9	Berechnung des Energieverbrauchs pro $\text{m}^3_{\text{Rohgas}}$ für unterschied- liche Eintauchtiefen [Wagner und Looock, 2009] . . . . .	127
5.10	Vergleich der Energieverbräuche etablierter Verfahren und die Einsparmöglichkeit durch Einsatz der Zwischenbelüftung . . . . .	128
B.1	Einfluss unterschiedlicher Konzentrationen von $\text{H}_2\text{O}_2$ auf die Gasbildung (Teil 1) . . . . .	182
B.2	Einfluss unterschiedlicher Konzentrationen von $\text{H}_2\text{O}_2$ auf die Gasbildung (Teil 2) . . . . .	183
B.3	Einfluss unterschiedlicher Konzentrationen von $\text{H}_2\text{O}_2$ auf die Gasbildung (Teil 3) . . . . .	184
B.4	Einfluss unterschiedlicher Konzentrationen von $\text{H}_2\text{O}_2$ auf die Gasbildung (Teil 4) . . . . .	185

# Abkürzungsverzeichnis

°C	.....	Grad Celsius
bar	.....	Bar
c	.....	Konzentration
DVGW	.....	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches
FOS	.....	Flüchtige organische Säuren
FS	.....	Feuchtsubstanz
g	.....	Gramm
GB	.....	Gasbildungspotential
GB <sub>21</sub>	.....	Gasbildungspotential in 21 Tagen
GC	.....	Gaschromatograph
GHU	.....	Gas-hold-up
h	.....	Stunde
K	.....	Kelvin
kg	.....	Kilogramm
kJ	.....	Kilojoule
kWh	.....	Kilowattstunde
l	.....	Liter
M	.....	Molmasse
m	.....	Masse
m <sup>3</sup>	.....	Kubikmeter
ml	.....	Milliliter
mm	.....	Millimeter
mol	.....	Mol
mV	.....	Millivolt
Mw	.....	Mittelwert
N	.....	Normalität

oTS .....	organische Trockensubstanz
p .....	Druck
ppm .....	Parts per million
Stabw .....	Standardabweichung
T .....	Temperatur
TAC .....	Gesamt anorganischer Kohlenstoff
TOC .....	Gesamt organischer Kohlenstoff
TS .....	Trockensubstanz
V .....	Volumen
$V_{bel}$ .....	Volumen belüftet
$V_{int}$ .....	Integrales Gasvolumen
$V_{unbel}$ .....	Volumen unbelüftet
VWZ .....	Verweilzeit
$VWZ_{Blasen}$ ...	Blasenverweilzeit

# Kapitel 1

## Einleitung und Problemstellung

Die Erzeugung regenerativer Energien rückt aufgrund ihrer Nachhaltigkeit und ihrem Beitrag zum Ressourcen- und Klimaschutz immer stärker in den Blickpunkt des öffentlichen Interesses. Deutschland hat in seinem Klimaschutzprogramm eine Reduktion der Treibhausgasemission um 40 % bis 2020 zugesagt. Die Erzeugung regenerativer Energien aus der Vergärung biologisch abbaubarer Fraktionen gewinnt in Anbetracht dieser Ziele und im Hinblick auf einen effizienten Ressourcenschutz zunehmend an Bedeutung. Dies wird durch das Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) und die Biomasseverordnung belegt. Ein hoher energetischer Wirkungsgrad ist Voraussetzung für die ökologische Wirksamkeit regenerativer Energieproduktion. Bei Vergärungsprozessen wird dieser hauptsächlich durch den Eigenenergieverbrauch und die spezifische Gasproduktion bestimmt. Vor diesem Hintergrund hat die Anaerobtechnik zur Vergärung von festen Abfallstoffen und dessen Optimierung in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen.

Zurzeit wird Biogas hauptsächlich zur Erzeugung von Strom und Wärme in Blockheizkraftwerken genutzt. Der Ausweitung der Nutzungsmöglichkeiten steht vor allem die Aufreinigung und Konfektionierung entgegen, da hierfür nicht unerhebliche Energieaufwendungen notwendig sind. Neue Technologien zur effizienteren Aufreinigung sind deshalb zwingend zur weiteren Substitution fossiler Energieträger notwendig. Im Fokus stehen dabei Technologien zur Abtrennung von Kohlenstoffdioxid aus dem Biogas um reines Methan zu gewinnen. Die am Markt befindlichen Verfahren wenden durchschnittlich 5 % der im Biogas enthaltenen Energie zur Reingasaufreinigung auf. Das in die-

ser Arbeit untersuchte Verfahren der intermediären Belüftung soll einen Beitrag zur effizienten Aufreinigung von Biogas liefern. Hierfür soll ein Teil des Fermenterinhalt dem Reaktor entnommen und im Bypass kurzzeitig belüftet werden um das gelöste Kohlenstoffdioxid auszutreiben. Inwieweit sich der Sauerstoffeintrag auf die anaerobe Biozönose auswirkt ist ebenso Gegenstand der Untersuchungen, wie die Fragen nach dem Energieeinsatz und der Aufreinigungsleistung sowie der Qualität und Quantität des produzierten Biogases.

# Kapitel 2

## Grundlagen

### 2.1 Biochemische Grundlagen

#### 2.1.1 Biomasse

Die von Primärproduzenten und deren Konsumenten erzeugte Biomasse besteht zum überwiegenden Teil aus hochpolymeren organischen Substanzen. Niedermolekulare organische Verbindungen kommen nur in sehr geringem Maße vor. Die Zusammensetzung der hochmolekularen organischen Moleküle unterscheidet sich stark zwischen Tieren und Pflanzen. Aus Tabelle 2.1 geht hervor, dass Gerüststrukturen aus Kohlenhydraten wie Cellulose, Hemicellulose und Lignin mindestens 60 % der Pflanzenmasse ausmachen, wohingegen bei Tieren Proteine, Polymere aus Aminosäuren, bis zu 80 % der Biomasse ausmachen können [Eikmanns und Eikmanns, 2001].

Destruenten können größere polymere Verbindungen nicht direkt aufnehmen und verstoffwechseln, dafür ist es zunächst notwendig die Polymere zu depolymerisieren. Die Depolymerisation ist in der Regel auch der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Mineralisation. Die Halbwertszeiten einiger organischer Verbindungen sind in Tabelle 2.2 aufgelistet, diese Werte können je nach Verfügbarkeit von Sauerstoff und anderer abiotischer Milieubedingungen, z.B. Temperatur und pH-Wert, stark variieren.

Enzyme, die von Bakterien ausgeschieden werden oder auf deren Zelloberfläche lokalisiert sind, werden als Exoenzyme oder extrazelluläre Enzyme bezeichnet. Sie dienen Bakterien dazu hochpolymere Substanzen zu depolymerisieren.

Tabelle 2.1: Zusammensetzung der pflanzlichen und tierischen Biomasse [Eikmanns und Eikmanns, 2001]

Bestandteil	%-Anteil in pflanzlicher Biomasse	%-Anteil in tierischer Biomasse
Cellulose	30-50	-
Lignin	15-30	-
Hemicellulose	15-25	-
Pektin	3-10	-
Stärke	2-3	-
Glykogen	-	5-10
Protein	2-5	50-80
Lipide	2-5	10-15
Nucleinsäuren	2	5
Gelöste Polymere	<5	<5

Depolymerisationsprodukte sind bei Kohlenhydraten überwiegend Mono-, Di- und Trisaccharide, bei Proteinen kurze Peptidketten bzw. monomere Aminosäuren, Nucleotide und Oligonucleotide der DNA und RNA-Strukturen sowie Fettsäuren. Diese niedermolekularen Produkte werden von den Destruenten aufgenommen und zu überwiegend Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ), unter anaeroben Bedingungen auch zu Methan ( $\text{CH}_4$ ) reduziert. In Aminosäuren und Nucleotiden liegen Schwefel und Stickstoff in Form von Sulfid- bzw. Aminogruppen vor. Diese werden ohne Änderung des Redoxzustandes als Schwefelwasserstoff bzw.

Tabelle 2.2: Biologische Halbwertszeiten der polymeren Bestandteile der Biomasse [Eikmanns und Eikmanns, 2001]

Polymer der Biomasse	Halbwertszeit
Globuläre Proteine	0,1 - 2 Tage
Stärke	1 - 10 Tage
Cellulose	1 - 60 Tage
Lignocellulose	2 - 200 Jahre
Haare, Wolle (Strukturprotein Kratin)	1 - 2.000 Jahre
Lignin	10 - 2.000 Jahre



Ammonium ausgeschieden und können erneut assimiliert oder weiter oxidiert werden. [Eikmanns und Eikmanns, 2001]

Die wichtigsten Inhaltsstoffe im Bioabfall können in drei Naturstoffgruppen eingeteilt werden:

- Kohlenhydrate
- Proteine
- Fette

In jeder dieser Naturstoffgruppen gibt es sowohl einfach aufgebaute Moleküle als auch hochkomplexe Makromoleküle. Die Zusammensetzung der organischen Substanz aus diesen Stoffgruppen ist dabei entscheidend für die Abbau-geschwindigkeit des entsprechenden Bioabfalls.

### 2.1.2 Grundlagen des anaeroben Abbaus

Der Prozess des anaeroben Abbaus organischer Substanzen ist durch ein komplexes System sich gegenseitig bedingender Abhängigkeiten charakterisiert, bei dem der Energiegewinn im Vergleich zur aeroben Atmung etwa um den Faktor 20 geringer ist. Die Vergärung organischer Substanzen bis zum erwünschten energetisch nutzbaren Endprodukt Methan stellt damit gerade in der Startphase bei der Ausbildung der Mikrobiozönose einen langwierigen und störanfälligen Prozess dar, bei dem sich die Störung eines einzelnen Schrittes negativ auf das Gesamtsystem auswirkt:

- schwer abbaubare Substanzen verlangsamen die Hydrolyse
- ein niedriger pH-Wert begünstigt die Bildung längerkettiger Fettsäuren in der Acidogenese; es wird weniger Acetat gebildet
- acetogene Mikroorganismen benötigen Energie aus der Methanogenese sowie einen niedrigen Wasserstoffpartialdruck
- methanogene Archaeen benötigen Wasserstoff und Acetat und liefern Energie für die Acetogenese

Der Abbau organischer Substanzen ermöglicht es Mikroorganismen, ihren notwendigen Energiebedarf zum Aufbau eigener Biomasse und zur Vermehrung zu decken. Der Abbau erfolgt in der Regel durch die Spaltung großer Makromoleküle in kleinere Einheiten. Die in den Makromolekülen gespeicherte Energie wird dann zu einem Teil in Form von Wärme abgegeben, ein anderer Teil kann von den Mikroorganismen als freie Energie ( $\Delta G$ ) zur Synthese von Energieäquivalenten in Form von Adenosintriphosphat (ATP) genutzt werden. So liefert zum Beispiel der Abbau von Glucose auf aerobem Weg eine Energie von 2870 kJ/mol, von der 1100 kJ/mol zur Bildung von 38 ATP nutzbar sind, während auf anaerobem Weg nur 58 kJ/mol Energie verfügbar sind, aus der lediglich zwei ATP gewonnen werden können. Daraus resultiert ein erheblich langsames Wachstum anaerober Mikroorganismen.

Im ersten Schritt, der Hydrolyse, werden hierbei die langkettigen organischen Polymere, hauptsächlich Kohlenhydrate, Proteine und Fette, enzymatisch durch intramolekulare Spaltung oxidiert. An diesem Prozess können sowohl fakultativ anaerobe als auch obligat anaerobe Bakterien beteiligt sein.

Im zweiten Schritt erfolgt die Bildung kurzkettiger organischer Säuren (z.B. Essigsäure, Buttersäure, Propionsäure), Alkoholen (z.B. Ethanol), Wasserstoff ( $H_2$ ) und Kohlendioxid ( $CO_2$ ). Dieser Schritt bildet die sog. Acidogenese; an ihr können sowohl fakultativ als auch obligat anaerobe Mikroorganismen beteiligt sein. Die Acetogenese bildet den dritten Schritt der Methanbildung durch anaeroben Abbau von Biomasse. Die während der Acidogenese entstandenen kurzkettigen Fettsäuren und Alkohole werden zu Essigsäure umgebaut, da zur Bildung von Methan Essigsäure benötigt wird. Den Abschluss des Prozesses bildet schließlich die Methanogenese. Hierbei bilden strikt anaerobe Bakterien aus Wasserstoff, Kohlendioxid und Acetat Methan.

Setzt sich das organische Material hauptsächlich aus schwer abbaubaren Substanzen zusammen, kann der Hydrolyseschritt geschwindigkeitsbestimmend werden [Scherer, 2001]. Bei mittel- und leichtabbaubaren Substanzen kann die Acetogenese der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Gesamtprozesses werden, vorausgesetzt, es sind genügend kurzkettige organische Säuren und Alkohole verfügbar [Kunst, 2005]. Die biochemischen Prozesse der einzelnen Abbaustufen werden im Folgenden detailliert beschrieben.

## Hydrolyse

Die Hydrolyse ist der erste Schritt beim anaeroben Abbauvorgang organischer Substanzen. Im allgemeinen wird als Hydrolyse die Spaltung einer chemischen Bindung unter Anlagerung eines Wassermoleküls verstanden, dabei wird zunächst ein Oxoniumion auf das eine und ein Hydroxylmolekül auf das andere Spaltprodukt übertragen. Diese Reaktion kann spontan, abiotisch oder enzymatisch, durch unterschiedliche Hydrolasen ablaufen. Die Makromoleküle, die im zu vergärenden organischen Material enthalten sind, setzen sich in der Regel aus Kohlenhydraten, Proteinen und Fetten zusammen, die alle durch hydrolytische Spaltung zerlegt werden können.

Kohlenhydrate sind Mono-, Poly- oder Oligosaccharide mit der allgemeinen Zusammensetzung  $(C)_n(H_2O)_n$ . Je nach Bindung zwischen den Molekülen und dem Kristallisationsgrad des Makromoleküls sind Kohlenhydrate unterschiedlich gut hydrolysierbar. Zucker und Hemizellulosen sind leicht hydrolysierbar, während die Spaltung von Zellulosen, Pektinen und Stärke wesentlich langsamer abläuft. Der Abbau von Ligninen findet nur in Anwesenheit von Sauerstoff und Glucose, nicht jedoch anaerob statt [Schlegel, 1992]. Kohlenhydratabbauende Bakterien gehören den Gattungen *Clostridium*, *Bacillus*, *Pseudomonas* und *Micrococcus* an [Stottmeister, 2003].

Proteine sind Makromoleküle, die überwiegend oder auch ausschließlich aus Aminosäuren aufgebaut sind. Diese sind, über Peptidbindungen miteinander verknüpft. Die hydrolytische Spaltung von Proteinen - auch Proteolyse genannt - erfolgt durch Bakterien zunächst mittels extrazellulärer Enzyme. Diese Proteasen spalten die Proteine in Oligopeptide und weiter in die 20 proteinogenen Aminosäuren. Die Komplexität der Struktur der Proteine bestimmt die Hydrolyserate, mit der sie abgebaut werden können, obgleich Proteine eine für Mikroorganismen begehrte Nährstoffquelle darstellen. Proteinabbauende Bakterien gehören zu den Gattungen *Clostridium*, *Bacillus*, *Peptococcus*, *Bifidobacterium* sowie *Staphylococcus* [Stottmeister, 2003].

Fette sind Mono-, Di- und Triester des Glycerins, wobei natürlich vorkommende Fette zu 98 % aus Triglyceriden bestehen. Die hydrolytische Spaltung der Fette in Fettsäuren und Glycerin wird durch das Enzym Lipase katalysiert. Die Spaltung von Fett erfolgt nach einer Emulgierung, die die Oberfläche des Fettes vergrößert und so die Angreifbarkeit erhöht. Bakterien der Gattung *Ba-*

*cillus*, *Pseudomonas*, *Clostridium* und *Alcaligenes* sind in der Lage, Fette zu hydrolysieren.

Den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt während des Biogasprozesses kann die Hydrolyse von schwer abbaubaren Verbindungen bzw. die Hydrolyse der ungelösten Polymere und dabei maßgeblich die von Cellulose darstellen. [Scherer, 2001; Ferrara u. a., 1984]. Um die Hydrolyse zu verbessern kann sie in zweistufigen Verfahren thermophil betrieben werden. Dabei trägt nicht nur die höhere Löslichkeit und Reaktionsgeschwindigkeit (vergleiche Unterkapitel 2.2.2 „Temperatur“) zu einem verbesserten Hydrolyseergebnis bei sondern auch die größere Artenvielfalt hydrolytischer Mikroorganismen im thermophilen Bereich [Zverlov u. a., 2010]. Auch in zweistufigen Anlagen mit einer getrennten Hydrolyse sollte deren pH-Wert 6,5 nicht unterschreiten, da die Mikroorganismen unterhalb dieses pH-Wertes nur noch leicht zugängliche Substanzen für ihr Wachstum umsetzen und es zu einer geringeren Gesamthydrolyseleistung kommt, als bei einem optimalen pH-Wert [Lebuhn, 2008; Zverlov u. a., 2010]

### Acidogenese

Die Acidogenese bzw. Versäuerungsphase läuft zeitgleich mit der Hydrolyse ab. Die bei der Hydrolyse entstehenden Oligo- und Monomere werden in der Acidogenese enzymatisch in kurzkettige Fettsäuren wie Essig-, Propion- und Buttersäure gespalten. Die versäuernden Bakterien haben einen großen pH-Toleranzbereich, so dass das Milieu sehr sauer werden kann [Bischofsberger u. a., 2005]. Allerdings ändern sich mit dem pH-Wert die bei der Acidogenese entstehenden Produkte. Steigt die Protonenkonzentration im Medium aufgrund eines Absinkens des pH-Wertes unter pH 5,0 an, so fällt die Produktion von Carbonsäuren ( $C_2$  -  $C_6$ ) drastisch ab und es wird verstärkt Milchsäure gebildet. Dieser Vorgang ist jedoch bei einem Wiederanstieg des pH-Wertes reversibel. Grund hierfür ist das Übertragen von Elektronen in Form von Protonen auf den Elektronenakzeptor Nicotinsäureamid-Adenin-Dinucleotid (NAD). Der vom pH-Wert beeinflusste Wasserstoffpartialdruck des Systems bestimmt, ob reduziertes NADH zu  $NAD^+ + H_2$  oxidiert werden kann, oder aber, ob NADH selbst mit in den Gärweg eingeht. Bei niedrigem Wasserstoffpartialdruck ist das Gleichgewicht der Reaktion zugunsten der Oxidation von NADH zu  $NAD^+ + H_2$  verschoben. Ein niedriger Wasserstoffpartialdruck kann jedoch nur durch

die Anwesenheit von Wasserstoff verbrauchenden Bakterien, wie zum Beispiel methanogenen Bakterien, oder durch einen entsprechend hohen pH-Wert aufrechterhalten werden. Hier zeigt sich schon, wie sehr die einzelnen an der Vergärung beteiligten Bakterien einander bedingen. Ist das Reaktionsgleichgewicht durch oben beschriebene Einflüsse zu Gunsten längerkettiger Fettsäuren und damit zu Ungunsten der Essigsäure verschoben, steigt die Abhängigkeit der Methanbildner von der Acetogenese.

### Acetogenese

In der Acetogenese werden diese Verbindungen weiter in Essigsäure, Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid überführt. Der Energiegewinn bei dieser enzymatischen Spaltung ist für die Bakterien nur unterhalb eines Wasserstoffpartialdrucks von  $\leq 10^{-5}$  mbar möglich. Daher gehen die Bakterien der Acetogenese eine enge Lebensgemeinschaft mit methanogenen Bakterien ein (Mosey, 1983; Merkel, 1998; McCarty, 1966, Gavala, 2003). Der Abstand zweier Bakterien kann über die  $H_2$ -Konzentration, die Diffusionskonstante von Wasserstoff und die Bakterienoberfläche berechnet werden. Unabhängig voneinander berechneten McCarty und Smith [McCarty P.L. und Smith D.P., 1986] sowie Schink und Thauer (1988) einen Abstand im Mikrometerbereich, d.h. ein Abstand in der Größenordnung einer Bakterienlänge. Dieser Wert wurde mikroskopisch bestätigt. Für biologisch leicht angreifbare Polymere stellt die acetatbildende Phase den geschwindigkeitslimitierenden Schritt dar [Kunst, 2005]. Die Bakterien der Methanogenese senken durch die Bildung von Methan aus  $CO_2$  und Wasserstoff sowie Essigsäure deren Konzentration in der Fermenterflüssigkeit und verhindern damit eine Anreicherung dieser Produkte und ein Absinken des pH-Wertes.

### Methanogenese

Im letzten Schritt der Biogasbildung erfolgt die Bildung von Methan durch Archaeen, darunter die Gattungen *Methanogenium*, *Methanospirillum*, *Methanoculleus*, *Methanofollis*, *Methanovrevibacter*, *Methanosaeta*, *Methanosarcina* [Fallert-Müller, 2005; Nettmann u. a., 2009]. Diese sind auf Grund des Fehlens der Enzyme Katalase und Superoxiddismutase hoch empfindlich gegenüber (Luft-)Sauerstoff und somit strikte Anaerobier (vergleiche Unterkapitel

2.2.7 „Sauerstoff“). Methan kann auf zwei unterschiedliche Stoffwechselwege von methanogenen Archaeen produziert werden. Die hydrogenotrophe Methanogenen, zum Beispiel die Gattung *Methanococcus* sind in der Lage, Elektronen in Form von aktiviertem Wasserstoff auf Kohlendioxid als Elektronenakzeptor zu übertragen und diesen zu Methan zu reduzieren. Bei der Reaktion  $4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  werden circa 136 kJ/mol Energie frei [Conrad u. a., 1986; Harper und Pohland, 1986; Fallert-Müller, 2005]. Der andere Weg zur Bildung findet bei den acetoclastischen Methanogenen, insbesondere der Gattung *Methanosaeta* statt, hierbei wird Acetat zu Methan umgesetzt. Die Reaktion  $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$  liefert lediglich 31 kJ/mol [Harper und Pohland, 1986]. Da vor allem Biozönosen in Biogasreaktoren zur Schlammfäulung [Karakashev u. a., 2005; Leclerc u. a., 2004; McHugh u. a., 2003] und in natürlichen anaeroben Habitaten untersucht wurden, wird in der Literatur häufig für der acetoclastischen Methanogenese ein Anteil an der Biogasproduktion von 70 % und der hydrogenotrophen Methanogenese von 30 % zugewiesen [Ahring, 2003; Mackie und Bryant]. Dass der Anteil der hydrogenotrophen Methanogenese auch einen wesentlich größeren Anteil erreichen kann zeigten einige Studien in speziellen Habitaten [Chan u. a., 2005; Karakashev u. a.]. Für landwirtschaftliche Anlagen und deren Biozönosen liegen einige Arbeiten vor [Klocke u. a., 2008; Krause u. a., 2008; Nettmann u. a., 2009]. Nettmann u. a. [2009] und Bauer u. a. [2008] konnten mit Hilfe molekularbiologischer Untersuchungen zeigen, dass in 90 % der landwirtschaftlichen Anlagen hydrogenotrophe Methanogene die dominierende Gattung darstellen. Vor allem die Konzentration an Ammonium bzw. der Anteil an freiem Ammoniak scheint sich negativ auf die acetoclastischen Methanogenen auszuwirken. Warum diese Gattungen sensibler gegenüber höheren Ammoniumkonzentrationen sind als Hydrogenotrophe ist unklar. Es werden zwar einige Toxizitätsmechanismen, so wie Adaptionsmöglichkeiten (vergleiche Unterkapitel 2.2.8 „Hemm- und Störstoffe“) in der Literatur diskutiert, die Details sind bislang jedoch ungeklärt [Angelidaki und Ahring, 1993; Gallert und Winter, 1997; Kadam und Boone; Koster, 1986; Schattauer und Weiland, 2006]. Die Art des eingesetzten Substrats hatte in Untersuchungen von Nettmann u. a. [2009] keinen Einfluss auf die Zusammensetzung der Archaeen-Gemeinschaft, jedoch scheint die Raumbelastung einen Einfluss zu haben [Demirel und Scherer, 2008].

### 2.1.3 Allgemeine Charakterisierung der anaeroben Abbaubarkeit organischer Stoffe

Bei der anaeroben Behandlung organischer Materialien stellt die biologische Abbaubarkeit eine wichtige Einflussgröße dar. Die organische Substanz kann hinsichtlich ihrer mikrobiellen Verfügbarkeit in vier Gruppen unterteilt werden:

- Leicht abbaubare organische Substanz: Zucker, Stärke, Fette und Proteine
- Mittel bis schwer abbaubare organische Substanz: Hemicellulosen, Cellulosen
- Schwer abbaubare organische Substanz: Lignocellulosen, Lignin, verschiedene Harze und Wachse
- Nicht oder kaum abbaubare organische Substanz: Leder, Gummi, Kunststoffe [Fricke u. a., 2002]

In Tabelle 2.3 ist das Vorkommen und die anaerobe Abbaubarkeit von Naturstoffen dargestellt.

Tabelle 2.3: Vorkommen, anaerobe Abbaubarkeit und mögliche Biogaserträge organischer Substanzen [Ottow und Bidlingmaier, 1997]

Naturstoffe	Vorkommen	anaerobe Abbaubarkeit	theoretischer Gasertrag [l/kg <sub>oTS</sub> ]		
			Langhans <sup>1</sup>	Weiland <sup>2</sup>	VDI <sup>3</sup>
Stärke	Speichersubstanz	leicht	830	700 - 800*	750*
Cellulose	Zellwandsubstanz	mittel bis schwer	960		
Hemicellulose	Gerüststoffe der Zellwand	mittel	k.A.		
Proteine	Bestandteil des Zellplasmas	leicht	890	600 - 700	800
Lipide	Speicherorgane	leicht	1420	1000 - 1250	1390
Lignin	Zellwand	kaum	0	0	0

<sup>1</sup>[Langhans, 1997] <sup>2</sup>[Weiland, 2001a] <sup>3</sup>[VDI, 2006] \*Kohlenhydrate

In in Abbildung 2.1 ist die biologische Stabilität im Bioabfall vorkommender organischer Verbindungen dargestellt.

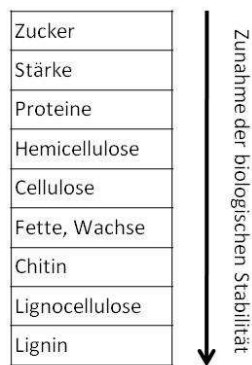


Abbildung 2.1: Übersicht biologische Stabilität

Die Charakterisierung der anaeroben Abbaubarkeit kann nach der quantitativen Bestimmung der Kohlenhydrate, Proteine, Fette und Lignin erfolgen. Da es in der Abfall- und Abwasseranalytik keine standardisierten analytischen Verfahren für die Inhaltsstoffbestimmung gibt, kann die Analysemethode der Futtermittelanalytik herangezogen werden.

Beeinflussbar ist diese anaerobe Abbaubarkeit durch verschiedene Aufschlussverfahren. Diese können in biologische, chemische und physikalische Verfahren eingeteilt werden. Der Grundgedanke der biologischen Methoden besteht in der gezielten Zugabe entsprechender Mikroorganismen zur Beschleunigung des anaeroben Abbaus. Einerseits können Mikroorganismen, die in der Lage sind extrazelluläre Enzyme zur Aufspaltung strukturreicher Kohlenhydrate zu produzieren, verwendet werden. Andererseits besteht die Möglichkeit, diese Enzyme im Vorfeld zu selektieren und als Enzymkomplex dem Substrat zuzuführen. Chemische Aufschlussverfahren bestehen aus dem Einsatz von Säuren oder Laugen. Ziel der chemischen Aufschlussverfahren ist das Aufbrechen der kristallinen Strukturen und die Entfernung des Lignins. Die physikalische Aufbereitung ist einteilbar in mechanische Aufbereitung und nicht-mechanische Aufbereitung. Mechanische Aufbereitung ist möglich durch Zerkleinerung des Substrates. Nicht-mechanische Aufbereitung besteht aus Temperaturbehandlung, Dampfbehandlung oder Bestrahlung des Substrats.

Mittels eines Aufschlussverfahrens kann einerseits die spezifische Oberfläche des Substrates vergrößert und andererseits der lignocelluläre Komplex sowie die kristallinen Bereiche der Cellulose aufgespalten werden, so dass die einzelnen Komponenten des Substrates den Enzymen besser zugänglich sind [Palmowski



u. a., 2000; Weiß und Brückner, 2008]. Bestimmt werden kann die anaerobe Abbaubarkeit durch den Vergleich des theoretisch maximal möglichen und des gemessenen Biogasvolumen und durch die Bestimmung des Abbaugrades der organischen Substanz im Gäransatz.

Aufgrund des Verlaufs der Biogasbildungskurve kann die anaerobe Abbaubarkeit des zu untersuchenden Stoffes abgeleitet werden. Abbildung 2.2 zeigt typische Verläufe von Biogassummenkurven.

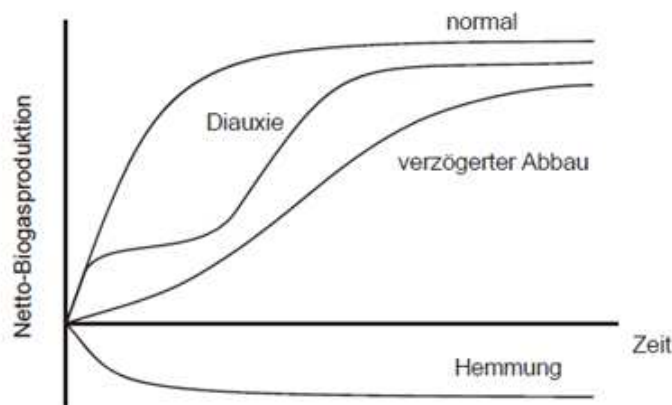


Abbildung 2.2: Typische Verläufe von Biogassummenkurven [VDI, 2006]

Die Gasproduktion folgt beim anaeroben Abbau von Substraten, die vorwiegend aus den leicht und schnell abbaubaren Substanzen bestehen und daher schnell zu Biogas umgesetzt werden, dem Verlauf der Kurve "normal". Die verzögerte Biogasbildungskurve kennzeichnet schwer abbaubare Substrate. Dieser Kurvenverlauf kann auch auf eine leichte Hemmung hindeuten. Erfolgt der Abbau in zwei Schritten, so kann dies auf eine zweiphasige Umsetzung zurückgeführt werden (Diauxie). Eine starke oder vollständige Hemmung führt zu einer negativen Netto-Biogasproduktion [VDI, 2006].

## 2.2 Chemische und physikalische Grundlagen

### 2.2.1 Abweichung reales/ideales Gas

Alle in dieser Arbeit verwendeten Gleichungen und Beziehungen gelten für ideale Gase. Im folgenden Abschnitt soll dargelegt werden, warum diese Annahmen für diese Arbeit gültig sind und auf eine Anpassung auf reale Gase verzichtet werden kann. Die Abweichung vom idealen Verhalten steigt bei höheren Drücken und niedrigeren Temperaturen stark an. In dem für diese Arbeit interessanten Temperatur- und Druckbereich, können diese Gesetze mit guter Näherung übernommen werden. Intermolekulare Wechselwirkungen sind der Grund für die Abweichung vom idealen Verhalten, dabei begünstigen Abstoßungen zwischen den Molekülen die Expansion, Anziehungskräfte wiederum die Kompression. Die Reichweite von Abstoßungskräften zwischen neutralen Molekülen hat eine sehr geringe Reichweite und tritt deshalb erst bei einer hohen Teilchendichte, hohen Drücken, merklich in Erscheinung. Im Gegensatz dazu haben Anziehungskräfte eine relativ große Reichweite. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

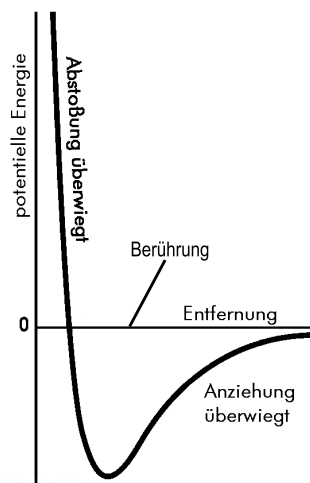


Abbildung 2.3: An- und Abstoßungskräfte zweier Moleküle [Atkins u. a., 2001]

Bei geringem Druck, einer großen Entfernung der Teilchen zu einander, sind die Anziehungskräfte zu vernachlässigen; das Gas verhält sich ideal. Bei einer Verringerung des Teilchenabstandes, einer Druckzunahme, überwiegen zunächst die Anziehungskräfte und das Gas lässt sich leichter komprimieren als

ein ideales Gas. Bei weiterer Druckzunahme überwiegt schließlich der Einfluss der Abstoßungskräfte; das reale Gas lässt sich schwerer komprimieren als ein ideales Gas. Diese Abweichung vom idealen Verhalten lässt sich mit Hilfe des Kompressionsfaktors( $Z$ ), auch als Realgasfaktor bezeichnet, beschreiben.

$$Z = \frac{p \cdot V_m}{R \cdot T} \quad (2.1)$$

$Z$	[-]	Kompressionsfaktor
$R$	[J/(mol · K)]	allgemeine Gaskonstante
$p$	[bar]	Druck
$V_m$	[l/mol]	molares Volumen
$T$	[K]	Temperatur

In Abbildung 2.4 ist  $Z$  über den Druck aufgetragen. Für ideale Gase ist  $Z=1$ . Bei hohen Drücken überwiegen, wie bereits beschrieben, die Abstoßungskräfte. Für diesen Fall ist  $Z>1$ . Bei mäßigem Druck überwiegen die Anziehungskräfte  $Z<1$ , daraus folgt eine leichtere Kompressibilität. Bei kleinen Drücken unterhalb von 10 bar verhalten sich die Gase fast ideal  $Z \approx 1$ .

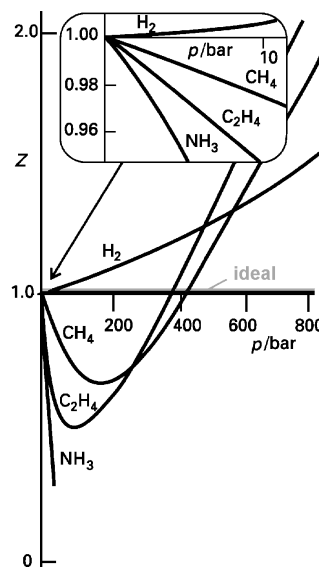


Abbildung 2.4: Kompressionsfaktor in Abhängigkeit vom Druck [Atkins u. a., 2001]

Aus diesen Gründen kann in der vorliegenden Arbeit vom Verhalten eines idealen Gases ausgegangen werden, da die Versuche im Druckbereich unter-

halb von 10 bar durchgeführt wurden und somit die Abweichung vom idealen Verhalten vernachlässigbar klein ist.

### 2.2.2 Temperatur

Die Temperatur hat auf biologische, chemische und physikalische Vorgänge einen großen Einfluss. Eine höhere Temperatur bewirkt im Allgemeinen eine schnellere Reaktionsgeschwindigkeit bei chemischen Reaktionen. Da auch Abbau und Umwandlungsprozesse hiervon betroffen sind führt ab einer bestimmten Temperatur eine weitere stetige Zunahme bei biologischen Prozessen zu einer Abnahme der Aktivität. Die biologischen Prozesse durchlaufen damit ein Optimum. Ebenso haben Temperaturveränderungen einen Einfluss auf die Löslichkeit von Gasen und Feststoffen in Flüssigkeiten, wodurch sie direkt und indirekt Einfluss auf chemische und biologische Reaktionen nehmen. Diese Einflüsse und Zusammenhänge werden in den folgenden Unterkapiteln näher beschrieben.

#### Reaktionskinetik

Am absoluten Nullpunkt (0 K bzw.  $-273,15^{\circ}\text{C}$ ) gibt es keine thermische Bewegung der Teilchen, so dass auch keine Reaktionen stattfinden können, da für eine chemische Reaktion das Zusammentreffen von mindestens zwei Teilchen Voraussetzung ist [Atkins u. a., 2001; Riedel, 2004]. Die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes steigt mit der Bewegung der Teilchen an, so dass mit einer Zunahme der Bewegungsenergie auch eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit einhergeht. Für eine chemische bzw. biologische Reaktion ist jedoch nicht nur das Zusammentreffen der Reaktanden entscheidend sondern auch die Überwindung der Aktivierungsenergie. In Abbildung 2.5 ist exemplarisch die Verteilung der Energie von Gasteilchen dargestellt [Riedel, 2004]. Die Verteilung der Anzahl der Gasteilchen mit unterschiedlichen Energien gehorcht der Maxwell-Boltzmann-Verteilung [Atkins u. a., 2001]. Es ist zu erkennen, dass nur ein geringer Prozentsatz der Teilchen die nötige Mindestenergie für eine Reaktion aufweist. Mit Zunahme der Temperatur steigt dieser Prozentsatz an und trägt so neben der erhöhten Koallisationswahrscheinlichkeit zur Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit bei.

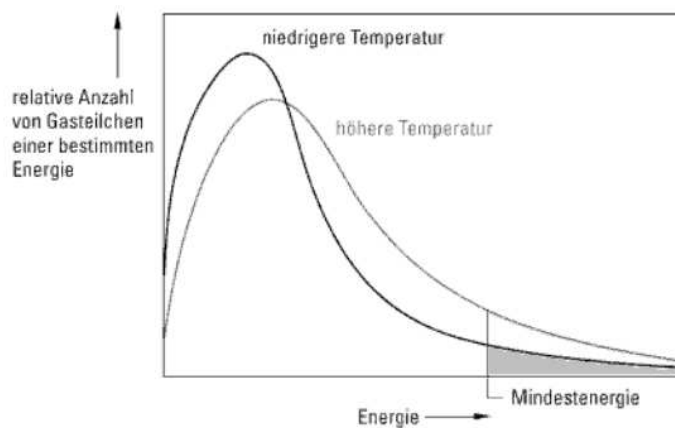


Abbildung 2.5: Verteilung der Aktivierungsenergie [Riedel, 2004]

Es ist weiter zu erkennen, dass je höher die Mindestenergie bzw. Aktivierungsenergie ist desto weniger Teilchen besitzen dieses Energieniveau und können erfolgreich an der Reaktion teilnehmen. Mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung (Gl.:2.2) lässt sich der Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit, Aktivierungsenergie und Temperatur darstellen [Atkins u. a., 2001].

$$k = A \cdot e^{-E_A/R \cdot T} \quad (2.2)$$

$R$	[J/(mol*K)]	Universelle Gaskonstante
$k$	[1/s]	Reaktionsgeschwindigkeit
$A$	[1/s]	Frequenzfaktor
$E_A$	[kJ/mol]	Aktivierungsenergie

Zwei Beispiele sollen die Bedeutung für biologische Prozesse verdeutlichen. Zwischen 25 °C und 35 °C nimmt die Hydrolyse von Essigsäuremethylester um den Faktor 1,8, die Hydrolyse von Saccharose um den Faktor 4,1 zu. Im physiologisch wichtigen Temperaturbereich kommt es im Allgemeinen bei einer Zunahme der Temperatur um 10 K zu einer Verdopplung bis Vervierfachung der Reaktionsgeschwindigkeit [Latscha und Klein, 2002].

Bei biochemischen Prozessen lässt sich jedoch die Temperatur, bedingt durch hitzeempfindliche Proteine, nicht beliebig steigern. Mit einer Zunahme der Temperatur steigt nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit(RGT) der gewünschten Reaktion sondern auch die Denaturierung zelleigener Proteine an. Es lassen sich sowohl für Proteine als auch den gesamten Organismus Optimumskurven

erstellen. In diesen ist die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit und die Denaturierungsgeschwindigkeit aufgetragen. Die Denaturierung beginnt ab der Temperatur  $T_{Den.}$ . Unterhalb dieser Temperatur ist die Denaturierung vernachlässigbar klein. Das Enzym besitzt eine optimale Temperatur  $T_{Opt.}$ , bei der schon mit einer merklichen Denaturierung von Enzymen zu rechnen ist. Dieser Verlust wird aber durch eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit kompensiert. Denaturierte Enzyme werden von der Zelle durch neu synthetisierte Enzyme substituiert. Beispielhaft ist dieses in Abbildung 2.6 dargestellt.

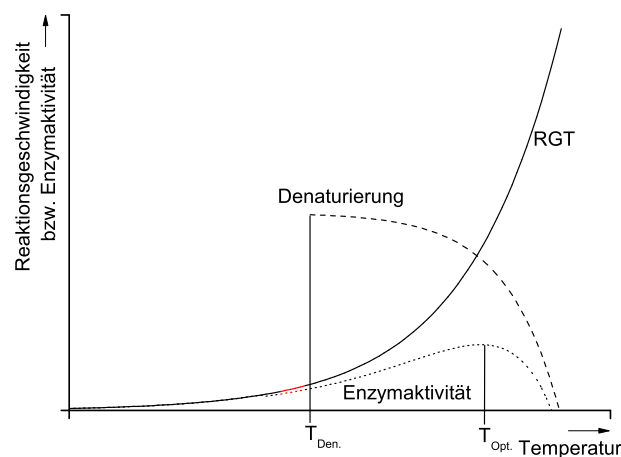


Abbildung 2.6: Temperatureinfluss auf die Enzymaktivität

Enzyme sind für alle Organismen essentiell, da sie die Reaktionsgeschwindigkeit bei physiologischen Temperaturen stark beschleunigen. Als Beispiel soll dies die Umsetzung von Wasserstoffperoxid zu Wasser und Sauerstoff zeigen. Diese Reaktion kann entweder spontan ohne Katalysator ablaufen, mit einem anorganischen Katalysator (z.B. Platin) oder mit einem biologischen Katalysator, dem Enzym Katalase. In Abbildung 2.7 ist der Einfluss der unterschiedlichen Katalysatoren dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Einsatz eines Katalysators nur Einfluss auf die Aktivierungsenergie hat jedoch nicht auf die Energiebilanz. Die Reaktionsenthalpie ist stets die gleiche [Kremer und Schulz, 2011].

In Tabelle 2.4 ist die Abnahme der Aktivierungsenergie und die Zunahme

der Reaktionsgeschwindigkeit dargestellt. Mit Hilfe der Katalase sind Organismen in der Lage, die für die Reaktion benötigte Aktivierungsenergie um den Faktor 10 zu senken und die Reaktion rund  $10^{10}$  fach zu beschleunigen.

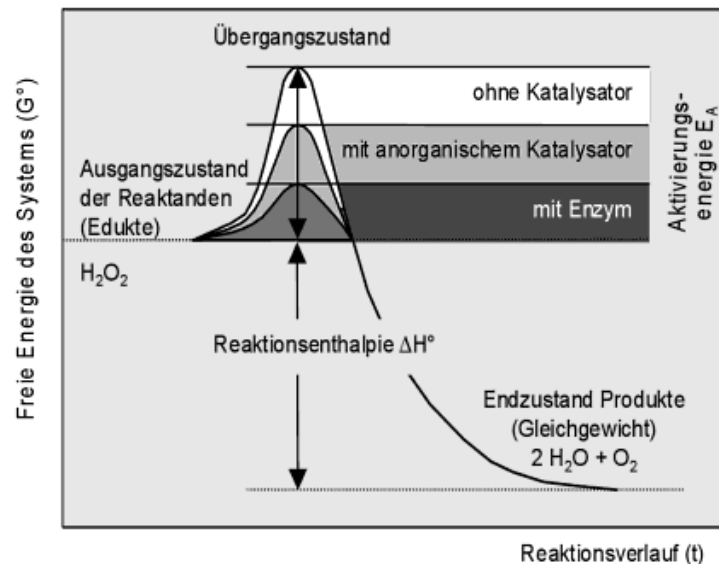


Abbildung 2.7: Einfluss von Katalysatoren auf die Spaltung von Wasserstoffperoxid [Kremer und Schulz, 2011]

Tabelle 2.4: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit und Aktivierungsenergie bei der unkatalysierten und katalysierten Zersetzung von Wasserstoffperoxid [Kremer und Schulz, 2011]

Bedingung	relative Reaktionsgeschwindigkeit	Aktivierungsenergie [kJ/mol]
unkatalysiert	1	77
elementares Platin	800	50
Enzym Katalase	$3 \times 10^{11}$	8

### Temperatureinfluss auf Mikroorganismen

Für Organismen sind die Herabsetzung der Aktivierungsenergie und die Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit zwei sehr wichtige Eigenschaften von Enzymen. So können zum einen Reaktionen, die unter den gegebenen physiologischen Temperaturbedingungen gar nicht oder nur extrem langsam

ablaufen, erst ermöglicht und zum anderen spontan ablaufende Reaktionen extrem beschleunigt werden. Um einen effizienten Stoffwechsel betreiben zu können müssen sämtliche Proteine auf die vorherrschende Temperatur angepasst sein. Deshalb haben Organismen, die einen ähnlichen Lebensraum haben, auch ähnliche Temperaturoptima. Eine Einteilung der Mikroorganismen nach ihren Temperaturoptima ist in Abbildung 2.8 dargestellt. Mikroorganismen, die ihr Optimum bei Temperaturen unter 20 °C haben, werden als psychrophil bezeichnet. Liegt das Temperaturoptimum zwischen 20 °C und 42 °C, werden die Mikroorganismen als mesophil bezeichnet. Thermophile Mikroorganismen wachsen in der Regel bei Temperaturen über 45 °C bis 70 °C am besten. Einige wenige Mikroorganismen können noch bei Temperaturen über 85 °C wachsen. Sie werden als Hyperthermophile zusammengefasst [Schlegel u. a., 2007; Madigan u. a., 2001].

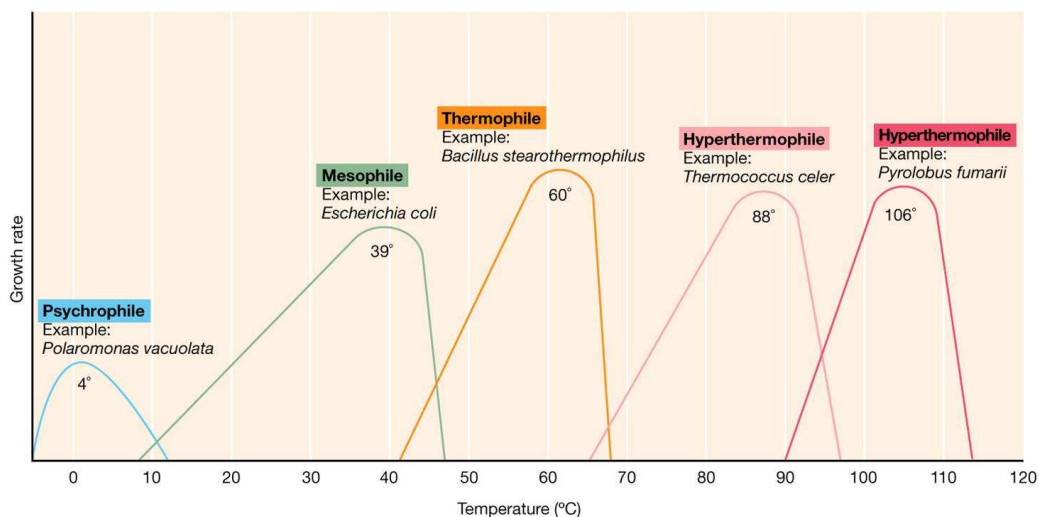


Abbildung 2.8: Temperaturoptima von Mikroorganismen [Madigan u. a., 2001]

### Temperatureinfluss auf den Biogasprozess

Der psychrophile Temperaturbereich liegt zwischen 15 °C und 25 °C. Aufgrund des sehr langsamen Substratumsatzes ist er für die Biogasproduktion zu vernachlässigen und wird nur vereinzelt, zum Beispiel in Alaska oder skandinavischen Ländern, umgesetzt [Anthony und Casey, 2011].

Mit zunehmender Prozesstemperatur nimmt die Stoffwechselaktivität der Mikroorganismen zu, weshalb sich mesophile bzw. thermophile Anlagen durch-



gesetzt haben. Der optimale Temperaturbereich ist organismenabhängig und kann zwischen 20 °C und bis zu 80 °C liegen [Dauber, 1993]. Mesophile Bakterien weisen ein Temperaturoptimum um 39 °C auf. Anlagen, die im mesophilen Bereich arbeiten, sind in der Praxis am weitesten verbreitet, da in diesem Temperaturbereich eine relativ hohe Gasausbeute sowie eine gute Prozessstabilität auf Grund der großen Organismenvielfalt erreicht werden. [Kaltschmitt und Hartmann, 2001; Fricke und Franke, 2002].

Das thermophile Temperaturoptimum liegt zwischen 50 °C und 60 °C [Edelmann, 2001]. Sollen durch Hygienisierung des Substrates gesundheitsschädliche Keime abgetötet werden oder werden Substrate verwendet, die mit hoher Eigentemperatur anfallen (z.B. Prozesswasser), bietet sich eine thermophile Betriebsweise für die Vergärung an. Die höchsten Abbaugeschwindigkeiten werden durch diese Betriebsweise erreicht; jedoch ist aufgrund der geringen Artenvielfalt und einem geringeren Toleranzbereich gegenüber Temperaturschwankungen mit einer erhöhten Prozessinstabilität zu rechnen, vergleiche dazu Abbildung 2.8. Die bei der Vergärung symbiotisch miteinander lebenden Mikroorganismen sind unterschiedlich empfindlich gegenüber Abweichungen von ihrem Temperaturoptimum. Methanogenen Bakterien weisen, neben ihrer im Vergleich mit den anderen am Abbau von organischen Stoffen beteiligten Mikroorganismen niedrigen Generationszeit, den geringsten Toleranzbereich auf, so dass die Wahl der Prozesstemperatur darauf abgestimmt sein sollte [Kranert und Cord-Landwehr, 2010]. Die Gasausbeute ist bei gleicher Verweilzeit in thermophilen Reaktoren aufgrund der erhöhten Stoffwechselaktivität höher als bei mesophiler Betriebsweise [Gannoun u. a., 2009; Kroiss und Svardal, 2005; Gallert und Winter, 1997]. Gleichzeitig werden schlecht lösliche Substrate mit einem hohen Energiegehalt, wie tierische Fette, unter thermophilen Bedingungen besser löslich und führen zu einer erhöhten Biogasproduktion [Langhans, 1999]. Die Löslichkeit von Gasen nimmt unter Erwärmung ab; diese Löslichkeitsabnahme wirkt sich besonders stark auf das gut lösliche Kohlenstoffdioxid aus [Tidden, 2003; Chmiel und Briechle, 2006], deshalb muss mit einer Abnahme der Methankonzentration gerechnet werden [Ahn und Forster, 2002; Gallert und Winter, 1997].

Alle Mikroorganismen produzieren beim anaeroben Abbau Eigenwärme. Diese reicht jedoch bei mesophiler und thermophiler Betriebsweise des Fermenters

in den seltensten Fällen aus, um den Fermenter ohne Fremdheizung betreiben zu können. Daher muss bei diesen Betriebsweisen der Fermenter isoliert und extern, zum Beispiel mit der ungenutzten Abwärme der Blockheizkraftwerke, beheizt werden [Schattauer und Weiland, 2006]. Steht keine Abwärme zur Verfügung, bei Anlagen mit Gasaufbereitung und Einspeisung, oder wird diese anderweitig benötigt, wirkt sich die benötigte Heizenergie negativ auf die Gesamtenergiebilanz der Anlage aus [Fricke u. a., 2005; Voß, 2006].

### Temperaturabhängige Gasgleichgewichte

Die Temperatur eines Mediums hat nicht nur Einflüsse auf die in ihr ablaufenden biologischen und chemischen Reaktionen sondern auch auf die physikalischen Eigenschaften des Mediums. Die Löslichkeit von Gasen nimmt mit steigender Temperatur ab, im Gegensatz zu der von Salzen, welche ansteigt. Der Einfluss von Temperaturänderung auf die Löslichkeit von Salzen spielt in dieser Arbeit eine untergeordnete Rolle, da vornehmlich die Gasphase betrachtet wird.

Die Konzentration von Gasen in einer Flüssigkeit ist abhängig von ihrem vorherrschenden Partialdruck und der Temperatur, deren Einfluss sich in einem Anstieg des Henry-Koeffizienten widerspiegelt. Der Partialdruck eines Gases ist der prozentuale Anteil des Gases am Gasdruck, dieser Zusammenhang wird als Daltonsches Gesetz bezeichnet. Nach Gleichung 2.3 kann der Partialdruck eines Gases bei verschiedenen Drücken und prozentualen Anteilen errechnet werden [Atkins u. a., 2001].

$$p = p_A + p_B + \dots = \sum p_J \quad (2.3)$$

$$\text{mit } p_J = \frac{n_J \cdot R \cdot T}{V}$$

$R$	[J/(mol · K)]	allgemeine Gaskonstante
$p_J$	[bar]	Partialdruck
$n_J$	[mol]	Stoffmenge von J
$V$	[l]	Volumen
$T$	[K]	Temperatur

Die folgenden Beziehungen gelten für ideal verdünnte Lösungen, also nur für geringe Konzentrationen des gelösten Stoffes im Lösungsmittel. Das Hen-

rysche Gesetz, Gleichung 2.4, verbindet den Dampfdruck eines gelösten Stoffes mit dessen Konzentration im Lösungsmittel über den Henry-Koeffizienten. Der Gasdruck in Gleichung 2.4 entspricht dem Partialdruck einer Gaskomponente aus Gleichung 2.3.

$$p_i = x_i \cdot K_i \quad (2.4)$$

$p_i$	[bar]	Partialdruck der Komponente i
$x_i$	[-]	Molenbruch der Komponente i
$K_i$	[bar]	Henry-Konstante der Komponente i

Mit steigendem Anteil eines Gases am Gasvolumen nimmt dessen Konzentration in der flüssigen Phase zu. Analog gilt dieses für die Gasphase, da beide Phasen über den Henry-Koeffizienten im Gleichgewicht stehen. Häufig wird anstelle des Henry-Koeffizienten dessen Kehrwert, die Löslichkeit, angegeben. In Tabelle 2.5 sind die Löslichkeiten für verschiedene Gase und Temperaturen dargestellt. Da das Lösen eines Gases in Wasser stets exotherm verläuft, bewirkt eine Temperaturerhöhung nach dem Prinzip von *Le Châtelier* eine Löslichkeitsabnahme.

Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Gasen kann mit Hilfe der Beziehung von *Clausius-Clapeyron* nachvollzogen werden, siehe 2.5 [Christen, 2009; Atkins u. a., 2001]

$$\frac{d \ln K_{Hci}}{dT} = - \frac{\Delta h_{Absi}}{R \cdot T^2} \quad (2.5)$$

$\Delta h_{Absi}$	[J/mol]	Absorptionsenthalpie des Stoffes i in der Flüssigkeit
R	[J/(mol · K)]	Universelle Gaskonstante
T	[K]	Absolute Temperatur
$K_{Hci}$	[Pa · m <sup>3</sup> /mol]	Henry-Koeffizient der Komponente i für Berechnungen mit der Stoffkonzentration $c_i$ [mol/m <sup>3</sup> ]

In Abbildung 2.9 ist die Löslichkeit der im Biogas hauptsächlich vorzufindenden Gase über die Temperatur dargestellt. Auch wenn der Verlauf der Abnahme bei allen Gasen ähnlich ist, ist doch darauf zu achten, dass die absoluten Konzentrationen sehr unterschiedlich ist. So ist die Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) rund zwei Zehnerpotenzen höher als die von Sauerstoff (O<sub>2</sub>) und Methan (CH<sub>4</sub>) [Dean und Lange, 1999; Sonnleitner, 1983].

Tabelle 2.5: Henry-Konstante für Wasser [Dean und Lange, 1999]

Temperatur [°C]	Löslichkeit [g/l] bei 1023,15 mbar						
	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub> <sup>1</sup>
0	0,0294	0,0695	0,00192	3,35	7,07	0,0396	895
5	0,0260	0,0607	0,00182	2,77	6,00	0,0341	796
10	0,0231	0,0537	0,00174	2,32	5,11	0,0296	684
15	0,0209	0,0480	0,00167	1,97	4,41	0,0260	587
20	0,0190	0,0434	0,00160	1,69	3,85	0,0232	529
25	0,0175	0,0393	0,00154	1,45	3,38	0,0209	482
30	0,0162	0,0359	0,00147	1,26	2,98	0,0190	410
35	0,0150	0,0332	0,00143	1,11	2,65	0,0173	
40	0,0139	0,0309	0,00138	0,97	2,36	0,0159	316
45	0,0130	0,0286	0,00134	0,86	2,11	0,0147	
50	0,0122	0,0266	0,00129	0,76	1,88	0,0136	235
60	0,0105	0,0227	0,00118	0,58	1,48	0,0114	168
70	0,0085	0,0186	0,00102		1,10	0,0093	111
80	0,0066	0,0138	0,00079		0,08	0,0070	65
90	0,0038	0,0079	0,00046		0,04	0,0040	30
100	0,0000	0,0000	0,00000		0,00	0,0000	0

<sup>1</sup> 5,15,25 jeweils -1 °C

### 2.2.3 Allgemeine Theorien zu Stoffübergangsvorgängen

Die Temperaturabhängigkeit der maximalen Löslichkeit unterschiedlicher Gase wurde in Abschnitt 2.2.2 „Temperaturabhängige Gasgleichgewichte“ beschrieben. In diesem Abschnitt werden Theorien und Einflussgrößen des Gasein- und -austrags aus einer Flüssigkeit betrachtet. Diese sind für die in dieser Arbeit untersuchten Fragestellungen wichtig, da das Einbringen von Sauerstoff in die Flüssigphase ebenso Bestandteil ist, wie das Austreiben von Kohlenstoffdioxid aus der Flüssigphase. In Abbildung 2.10 sind schematisch die Widerstände skizziert, die überwunden werden müssen, damit das Gas aus einer Gasblase durch ein Medium zu einer Zelle gelangt und von dieser aufgenommen werden kann.

Dabei sind folgende Transportwiderstände zu überwinden:

1. Diffusion vom Kern der Gasblase zur Phasengrenzschicht
2. Phasengrenzschicht Gas/Flüssigkeit

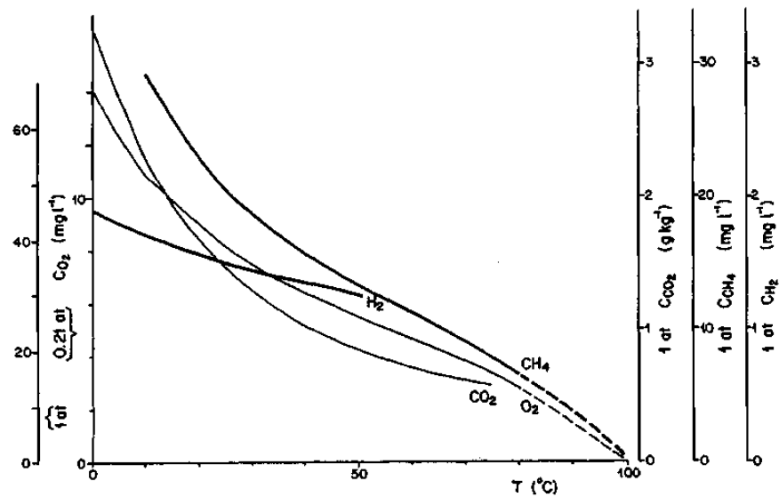


Abbildung 2.9: Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit einiger Gase [Sonnleitner, 1983]

3. Flüssigkeitsfilm an der Gasblase, nicht gemischt
4. Flüssigkeit, stark gemischt
5. Flüssigkeitsfilm am Zellhaufen, nicht gemischt
6. Widerstand im inneren des Zellhaufens, des Mycels oder Feststoffpartikels
7. Membranwiderstand der Zelle und intrazelluläre Diffusion zum Reaktionsort in der Zelle

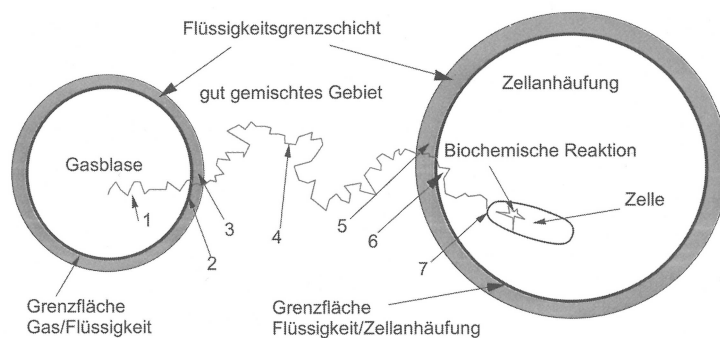


Abbildung 2.10: Übersicht der Widerstände beim Stofftransport [Christen, 2009]

Liegt die Zelle vereinzelt vor, entfällt der Widerstand im Zellhaufen. Zusätzlich kann durch Ablagerung der Zellen an Gasblasen der Widerstand durch die Flüssigkeit stark abnehmen bzw. ganz verschwinden. Für den Stoffübergang aus der Gasblase in die Flüssigkeit gibt es drei wesentliche Theorien:

- Zweifilmtheorie
- Penetrationstheorie
- Oberflächenerneuerungstheorie

Die von *Whitman* und *Lewis* entwickelte **Zweifilmtheorie** geht von zwei sich an der Phasengrenzfläche berührenden Filmen aus, in denen der Stofftransport einzig durch Diffusion erfolgt. In der Theorie werden beiden Phasenseiten unterschiedliche Filmdicken zugeordnet, die Dicke der Filme ist von Stoffeigenschaften der sich berührenden Medien und den Strömungsverhältnissen in den Medien abhängig. Die Zweifilmtheorie nimmt zwei wesentliche Vereinfachungen vor. Der Phasenwiderstand zwischen den beiden Medien muss gegenüber dem Diffusionswiderstand vernachlässigbar klein werden, damit der Stoffübergang zwischen den beiden Medien im Vergleich zur Diffusion innerhalb der Medien sehr schnell erfolgen kann. Die zweite Vereinfachung geht von einem Gleichgewichtszustand der beiden Medien an der Phasengrenzfläche aus, so dass sich die Konzentration der einen Phase durch das Verteilungsgleichgewicht aus der jeweils anderen errechnen lässt. Veranschaulicht dargestellt ist die Theorie in Abbildung 2.11.

Handelt es sich bei den beiden Phasen um ein Gas und eine Flüssigkeit ist das Konzentrationsgefälle durch den Henry-Koeffizienten gegeben, vergleiche hierzu 2.2.2 „Temperaturabhängige Gasgleichgewichte“ [Chmiel und Briechle, 2006; Christen, 2009]. Der Stoffübergang von der Gas- in die Flüssigkeitsphase kann mit Hilfe von Gleichung 2.6 berechnet werden.

$$\dot{n} = A \cdot \frac{K_{Hc} \cdot c_{M1} - p_{M2}}{R \cdot (T/\beta_2) + (K_{Hc}/\beta_1)} \quad (2.6)$$

$\dot{n}$	[mol/s]	difusiver Stoffstrom in Phase 1
$\beta_1$	[m/s]	Stoffübergangskoeffizient in Phase 1
$\beta_2$	[m/s]	Stoffübergangskoeffizient in Phase 2
A	[m <sup>2</sup> ]	Phasengrenzfläche

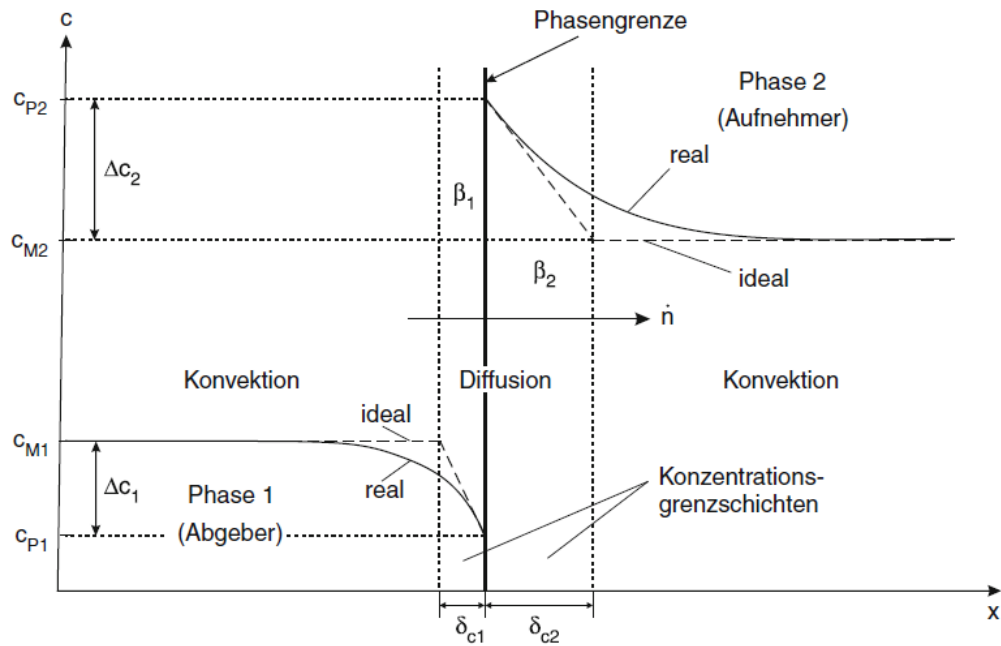


Abbildung 2.11: Zweifilmtheorie [Christen, 2009]

$c_{M1}$	[mol/m <sup>3</sup> ]	Konzentration im Kern der Phase 1
$p_{M2}$	[Pa]	Partialdruck der übergehenden Komponente im Kern der Gasphase
$K_{Hc}$	[Pa · m <sup>3</sup> /mol]	Henry-Koeffizient der übergehenden Komponente für Berechnungen mit der Stoffkonzentration $c_i$ in [mol/m <sup>3</sup> ]

Im Gegensatz dazu bildet sich bei der von *Higbie* entwickelten **Penetrationstheorie** kein stationärer Zustand aus. Diese Theorie vertritt die Vorstellung, dass Fluidelemente (Turbulenzballen) aus dem Kern des Mediums aufgrund von Turbulenzen an die Phasengrenzfläche gelangen und sich dort für eine bestimmte Zeit  $\bar{\tau}$  aufhalten, bis sie durch nachfolgende Turbulenzballen verdrängt werden. Während der Zeit  $\bar{\tau}$  tauscht das Fluidelemente durch instationäre Diffusion die entsprechende Komponente mit der umgebenen Phase aus. Der Stoffstrom der Komponente errechnet sich nach Gleichung 2.7 [Christen, 2009].

$$\dot{n} = -\sqrt{\frac{D}{\pi \cdot \bar{\tau}}} \cdot A \cdot (c_M - c_p) \quad (2.7)$$

$\dot{n}$	[mol/s]	Stoffstrom
$D$	[m <sup>2</sup> /s]	Diffusionskoeffizient

$\bar{\tau}$	[s]	mittlere Verweilzeit der Flüssigkeits-
$c_M$	[mol/m <sup>3</sup> ]	Konzentration im Kern
$p_p$	[mol/m <sup>3</sup> ]	Konzentration an der Phasengrenzfläche elemente an der Phasengrenzfläche

Das Penetrationsmodell wird häufig bei der Betrachtung des Stoffaustauschs in flüssigen Phasen gewählt, weil es den Stoffaustausch besser wiedergibt als die Zweifilmtheorie. Im Gegensatz zur Zweifilmtheorie, die einen direkt proportionalen Stoffstrom zum Diffusionskoeffizienten annimmt, ist der Stoffstrom bei der Penetrationstheorie proportional zur Wurzel des Diffusionskoeffizienten. *Danckwerts* entwickelte die Penetrationstheorie, in der eine konstante Verweilzeit  $\bar{\tau}$  an der Phasengrenzfläche angenommen wird, zur **Oberflächen-erneuerungstheorie** weiter, indem er für die Verweilzeit eine statistische Verteilung nach Gleichung 2.8 annimmt.

$$\Psi(t) = \frac{1}{\bar{\tau}} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\bar{\tau}}\right) \quad (2.8)$$

$\Psi(t)$	[1/s]	Wahrscheinlichkeit für die Verweilzeit t
$t$	[s]	reale Verweilzeit der Turbulenz- ballen an der Phasengrenzfläche
$\bar{\tau}$	[s]	mittlere Verweilzeit der Turbulenz- ballen an der Phasengrenzfläche

Laut dieser Theorie verlassen die Turbulenzpakete unabhängig von ihrer vergangenen Verweildauer an der Phasengrenzfläche diese jederzeit mit der gleichen Wahrscheinlichkeit. Daraus folgt, dass erst nach unendlich langer Zeit alle Turbulenzpaket an der Phasengrenzfläche ausgetauscht sind. Um die Erneuerung der Phasengrenzfläche zu beschreiben führte *Danckwerts* den sogenannten Erneuerungsfaktor (S) ein. Dieser ist definiert als der Quotient aus der erneuerten Phasengrenzfläche pro Zeit und der gesamten Phasengrenzfläche. Der Stofffluss lässt sich nach Gleichung 2.9 berechnen.

$$\dot{n} = -\sqrt{D} \cdot S \cdot A \cdot (c_M - c_p) \quad (2.9)$$

$\dot{n}$	[mol/s]	Stoffstrom
$D$	[m <sup>2</sup> /s]	Diffusionskoeffizient



$S$	[1/s]	Erneuerungsfaktor
$A$	[m <sup>2</sup> ]	Phasengrenzfläche
$c_M$	[mol/m <sup>3</sup> ]	Konzentration im Kern
$p_p$	[mol/m <sup>3</sup> ]	Konzentration an der Phasengrenzfläche

Der Erneuerungsfaktor von *Danckwerts* verhält sich umgekehrt porportional zur mittleren Verweilzeit  $\bar{\tau}$  von *Higbie*.

$$S = \frac{1}{\pi \cdot \bar{\tau}} \quad (2.10)$$

In Abbildung 2.12 sind die Penetrations- und die Oberflächenerneuerungstheorie schematisch dargestellt.

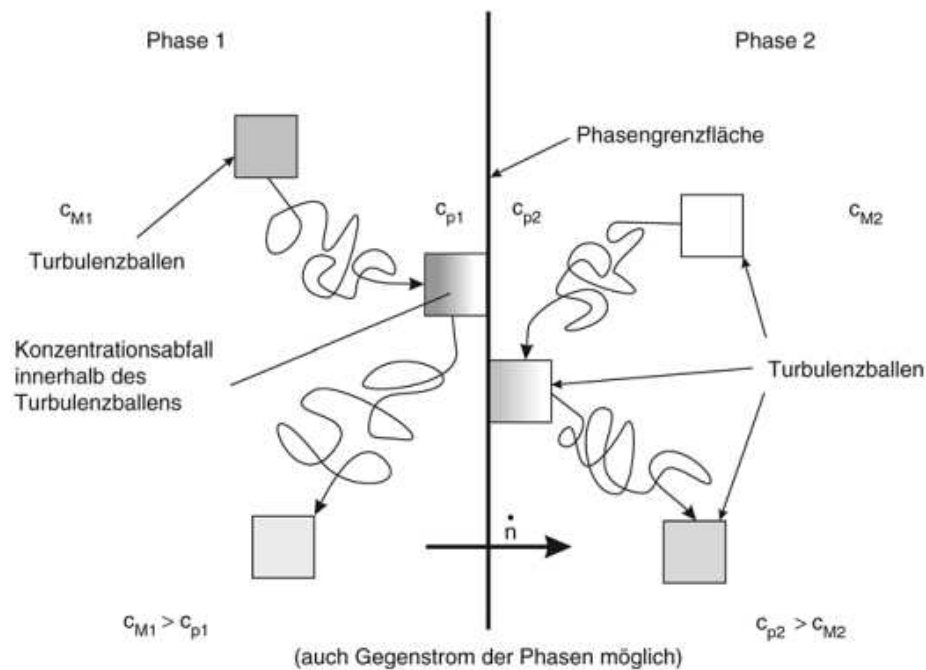


Abbildung 2.12: Penetrations- und Oberflächenerneuerungstheorie [Christen, 2009]

## 2.2.4 Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten

Zwei wesentliche Parameter beeinflussen die Sauerstoffkonzentration in der flüssigen Phase. Während die Sauerstoffübertragungsrate (engl.: oxygen transfer rate (OTR)) ein Maß für die Zunahme der Sauerstoffkonzentration in der

flüssigen Phase ist, beschreibt die Sauerstoffaufnahme rate (engl.: oxygen uptake rate (OUR)) den Verbrauch an Sauerstoff durch biologische oder chemische Prozesse. Ist die Sauerstoffübertragungsrate größer als die Sauerstoffaufnahme rate, steigt der Sauerstoffgehalt in der Flüssigkeit an, ist die OTR kleiner als die OUR sinkt die Sauerstoffkonzentration, was sich allgemein mit der Formel 2.11 beschreiben lässt.

$$\frac{dC_{lO_2}}{dt} = k_l a (C_{lO_2}^* - C_{lO_2}) - r_{O_2} \quad (2.11)$$

$C_{lO_2}$	[mol/l]	aktuelle Sauerstoffkonzentration
$C_{lO_2}^*$	[mol/l]	Gleichgewichtskonzentration
$t$	[s]	Zeit
$k_l a$	[1/s]	volumetrischer Stoffübergangskoeffizient
$r_{O_2}$	[mol/(l · s)]	Sauerstoffsverbrauchsrate

Der volumetrische Stoffübergangskoeffizient setzt sich zusammen aus dem flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten  $k_l$  und der spezifischen Phasengrenzfläche  $a$ , durch welche die Gasblasenoberfläche auf das Flüssigkeitsvolumen bezogen wird.

$$a = \frac{A}{V_l} \quad (2.12)$$

$a$	[1/m]	Phasengrenzfläche
$A$	[m <sup>2</sup> ]	Blasenoberfläche
$V_l$	[l]	Flüssigkeitsvolumen

### Berechnung des $k_l a$ -Wertes

Zur Berechnung des  $k_l a$ -Wertes in dieser Arbeit wird die Zweifilmtheorie herangezogen, da sich der  $k_l a$ -Wert mit Hilfe dieser Theorie anschaulich erklären und berechnen lässt. Die Vor- und Nachteile der einzelnen Theorien wurden in den entsprechenden Kapitel ausführlich behandelt.

Mit Hilfe der statischen Methode nach Formel 2.13 kann der  $k_l a$ -Wert berechnet werden. Voraussetzung ist ein differentiell kleiner Zeitbereich, in dem davon ausgegangen werden kann, dass sich die Bedingungen nicht ändern. Während des Versuchs dürfen sich die Sauerstoffkonzentration in der Flüssigkeit und die

Sauerstoffverbrauchsrate nicht ändern. Bei bekannter Sauerstoffverbrauchsrate kann so mit Hilfe der Bestimmung des gelösten Sauerstoffs der  $k_la$ -Wert bestimmt werden.

$$k_la = \frac{r_{O_2}}{C_l^* - C_l} \quad (2.13)$$

$k_la$	[1/s]	volumetrischer Sauerstoffübergangskoeffizient
$C_l^*$	[mol/l]	Gleichgewichtskonzentration des Sauerstoffs
$C_l$	[mol/l]	Sauerstoffkonzentration in der flüssigen Phase
$r_{O_2}$	[mol/(l·s)]	Sauerstoffverbrauchsrate (OUR)

Diese Methode ist mit vielen Fehler behaftet. So ist eine gleich bleibende Sauerstoffkonzentration schwer zu realisieren, des weiteren kann sich bei aeroben Mikroorganismen der Sauerstoffverbrauch innerhalb von 10 Minuten erheblich verändern.

Eine andere Möglichkeit und in dieser Arbeit durchgeführte Methode zur Bestimmung des  $k_la$ -Wertes ist die dynamische Methode. Hierfür wird zunächst der Sauerstoffkonzentrationsverlauf aufgenommen, beispielhaft ist dies in Abbildung 2.13 dargestellt. In einem belüfteten Reaktor wird zunächst die Sauerstoffzufuhr zum Zeitpunkt  $t_0$  abgestellt. Die Abnahme der Sauerstoffkonzentration entspricht dabei der Sauerstoffaufnahme (OUR) der Bakterien. Da die Konzentration nicht in den limitierenden Bereich abfällt, kann von einem linearen Verhalten ausgegangen werden (Phase 1). Mit Beginn der erneuten Belüftung beginnt Phase 2, der Sauerstoffgehalt nähert sich mit der Zeit seiner Ausgangskonzentration zum Zeitpunkt  $t_0$ . Die maximale Konzentration in der Flüssigkeit ist geringer als die Gleichgewichtskonzentration. Die Differenz ist ein Maß für die Sauerstoffverbrauchsrate (OUR), je höher die OUR desto geringer die zu erreichende Konzentration.

Der Verlauf der Sauerstoffkonzentration in Phase 2 kann dazu genutzt werden den  $k_la$ -Wert zu bestimmen. Wird davon ausgegangen, dass der  $k_la$ -Wert während der Versuchszeit konstant bleibt, so kann dieser durch Integration der Gleichung 2.14 bestimmt werden.

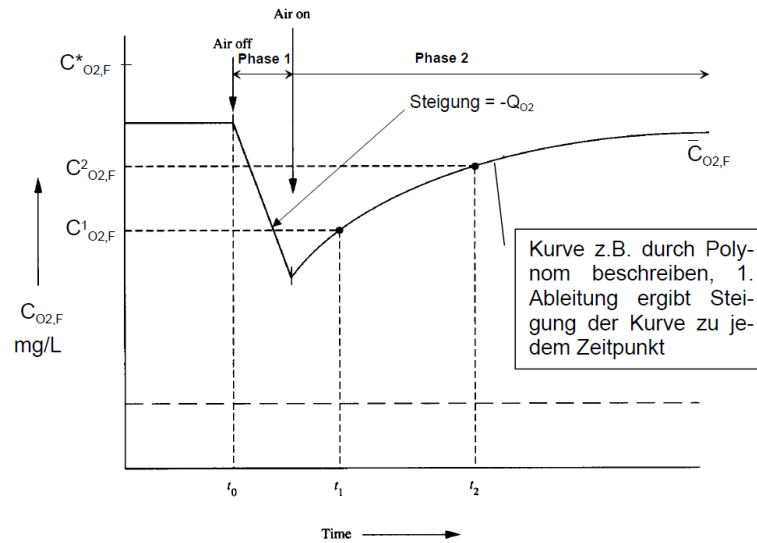


Abbildung 2.13: Bestimmung des  $k_l a$ -Wertes nach der dynamischen Methode [Rau und Graßl, 2011]

$$\int_{C_1}^{C_2} \frac{dC_l}{C_l^* - C_l} = k_l a \int_{t_1}^{t_2} dt \quad (2.14)$$

$k_l a$	[1/s]	volumetrischer Sauerstoffübergangskoeffizient
$C_l^*$	[mol/l]	Gleichgewichtskonzentration des Sauerstoffs
$C_l$	[mol/l]	Sauerstoffkonzentration in der flüssigen Phase

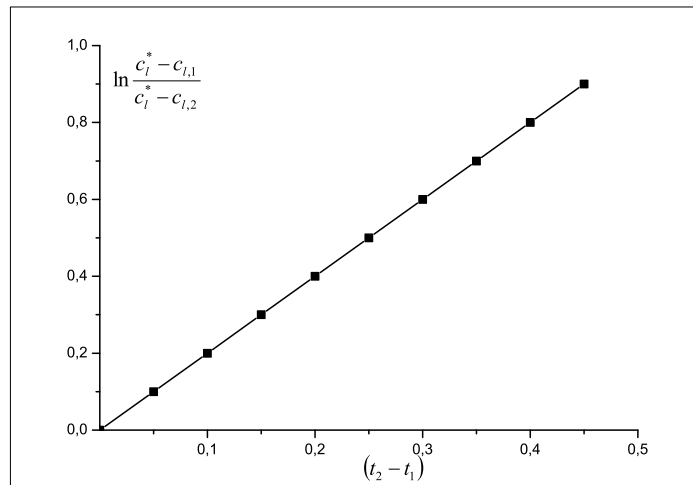
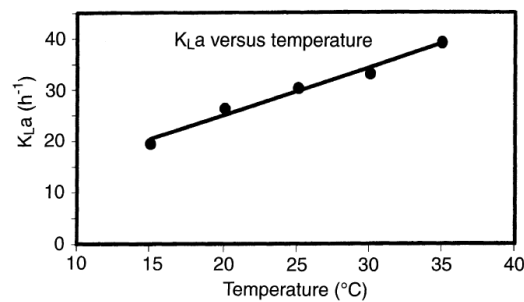
Daraus folgt für den  $k_l a$ -Wert durch Integration der Gleichung 2.14:

$$k_l a = \frac{\ln \frac{C_l^* - C_{l,1}}{C_l^* - C_{l,2}}}{t_2 - t_1} \quad (2.15)$$

Theoretisch ließe sich der  $k_l a$ -Wert mit zwei Wertepaaren bestimmen. Um Messfehler auszugleichen und die Genauigkeit zu erhöhen, wird der Nenner gegen den Zähler nach Abbildung 2.14 aufgetragen. Die Steigung der Geraden entspricht dem  $k_l a$ -Wert.

### Temperatureinfluss auf den $k_l a$ -Wert

Ory u. a. [1999] konnte in Untersuchungen einen linearen Zusammenhang zwischen dem  $k_l a$ -Wert und der Temperatur nachweisen, dieser Zusammenhang ist in Abbildung 2.15 dargestellt.

Abbildung 2.14:  $k_L a$ -BestimmungAbbildung 2.15: Temperatureinfluss auf den  $k_L a$ -Wert [Ory u. a., 1999]

Nach Gleichung 2.13 ist für den Sauerstoffeintrag neben dem  $k_L a$ -Wert auch die Gleichgewichtskonzentration entscheidend. Die maximale Sättigung von Gasen ist nicht nur abhängig von der Temperatur (vergleiche hierzu Unterkapitel 2.2.2 „Temperaturabhängige Gasgleichgewichte“ und Abbildung 2.9 „Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit einiger Gase [Sonnleitner, 1983]“ auf Seite 25) sondern auch von den Konzentrationen gelöster Stoffe, deshalb muss für jedes Medium die Sättigungskonzentration experimentell bestimmt werden. Verallgemeinert lässt sich zusammenfassen, dass der  $k_L a$ -Wert mit steigender Temperatur zu- und die maximale Löslichkeit abnimmt.

### **Einfluss hydrodynamischer Parameter auf den $k_L a$ -Wert**

Die Phasengrenzfläche  $a$  hat sehr großen Einfluss auf den Stoffübergang zwischen der Gas- und Flüssigkeitsphase. Wie aus Gleichung 2.12 hervorgeht, ist damit die Gesamtblasenoberfläche im Verhältnis zum Flüssigkeitsvolumen definiert. Dies bedeutet, dass im Allgemeinen kleine Blasen den Stoffaustausch begünstigen. Neben der Gesamtoberfläche ist aber auch die Qualität dieser Grenzfläche entscheidend. Kleine Gasblasen unter 1 mm Durchmesser können als kleine starre Kugeln aufgefasst werden, denen ein Flüssigkeitsfilm anhaftet, dies reduziert den Gasaustausch. Größere Blasen können durch oszillierende und bewegliche Oberflächen die Gasphase im Inneren durchmischen und so durch eine erhöhte Turbulenz den Stoffübergang verbessern [Deckwer, 1985; Fleischer und Verein Deutscher Ingenieure, 2001]. Der Verteilung der Blasengröße kann sich während des Aufstiegs der Blasen im Reaktor durch Koaleszenz zu größeren und durch Desintegration zu kleineren Blasen verschieben. Welcher Prozess überwiegt, hängt auch von eventuellen Einbauten, wie Rührern und Strömungsbrechern bzw. Totzonen ab.

Ein weiterer Einflussfaktor auf den Stoffübergang ist die Verweilzeit der Blasen in der Flüssigkeit. Dies kann zum einen durch optimiertes Rühren oder zum anderen durch eine größere Einbautiefe erreicht werden. Die Einbautiefe trägt auf zwei unterschiedlichen Weisen zu einem besseren Stoffaustausch bei. Mit steigender Eintauchtiefe steigt der Druck an, nach Gleichung 2.4 bewirkt eine Druckzunahme eine Zunahme der maximalen Löslichkeit. Gleichzeitig nimmt mit Zunahme der Eintauchtiefe die Verweilzeit der Blasen in der Flüssigkeit zu. Nach Fleischer und Verein Deutscher Ingenieure [2001] erreichen die Blasen ab einem Durchmesser von circa 2 mm die maximale Blasenauftiegs geschwindigkeit zwischen 0,22 m/s und 0,25 m/s. Kleinere Blasen zwischen 0,1 mm und 2 mm haben eine geringere Aufstiegs geschwindigkeit, die linear mit der Größe um  $0,1 \text{ m}/(\text{s} \cdot \text{mm}_{\text{Blasengröße}})$  auf bis zu 0,2 m/s ansteigt.

### **Übertragbarkeit der ermittelten $k_L a$ -Werte**

Die für den Reaktor ermittelten  $k_L a$ -Werte lassen sich nicht unmittelbar auf andere Reaktoren übertragen. Dies liegt daran, dass die Reaktorgeometrie, hydrodynamische Einflussgrößen, Verweilzeitverhalten der Blasen, die Temperatur

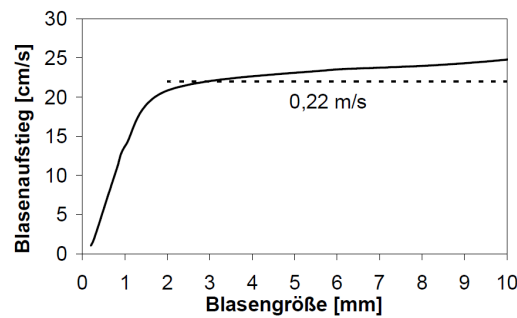


Abbildung 2.16: Blasenaufstiegsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Blasengröße [Otten, 2007]

sowie weitere Einflüsse berücksichtigt werden müssen. Eine erste Einschätzung der Leistungsfähigkeit des Belüftungssystems kann damit jedoch erfolgen.

### 2.2.5 pH-Wert

Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der Aktivität der Oxoniumionen ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) einer wässrigen Lösung. Je größer die Aktivität der Oxoniumionen, desto saurer ( $\text{pH} < 7$ ) ist die Lösung. Dem gegenüber steht die Aktivität der Hydroxidionen ( $\text{OH}^-$ ), die als Maß für die Basizität der wässrigen Lösung dient. Ist die Aktivität der Oxoniumionen genauso groß wie die Konzentration der Hydroxidionen, liegt ein chemisches Gleichgewicht vor und die Lösung wird als neutral ( $\text{pH} 7$ ) bezeichnet. Wie schon bei der Temperatur stellen Bakterien auch an den jeweiligen spezifischen pH-Wert unterschiedliche Ansprüche. Dabei ist der pH-Bereich, in dem bakterielles Wachstum erfolgen kann, sehr breit gestreut. Es gibt sowohl acidophile Bakterien, die sich optimal in stark saurem Milieu vermehren, wie zum Beispiel der Schwefelsäure produzierende *Thiobacillus thiooxidans*, als auch alkaliphile Bakterien wie z.B. *Natronobacterium*, dessen optimaler pH-Wert bei  $> 9,5$  liegt. Generell jedoch liegt das pH-Optimum der meisten Bakterienarten im neutralen Bereich bei einem pH-Wert zwischen 6,5 und 7,5 [Reineke und Schlömann, 2007].

Änderungen des pH-Werts können durch Veränderung der Enzymaktivität und der Proteinbiosynthese sowohl direkten Einfluss auf den bakteriellen Stoffwechsel nehmen als auch über Veränderung der Ladungen an Substrat- und Produktmolekülen indirekt auf diesen einwirken. Die am anaeroben Substratabbau

beteiligten Bakterien tolerieren unterschiedliche pH-Werte. Das pH-Optimum von hydrolisierenden und säurebildenden Bakterien liegt bei einem pH-Wert von 4 bis 6,3 [Wellinger, 1991]. Auch bei geringfügig höheren pH-Werten können die Bakterien überleben, ihre Aktivität wird nur geringfügig gehemmt [Schattauer und Weiland, 2006].

Der optimale pH-Bereich für die Methanbildung liegt zwischen 7 und 7,5 [Edelmann, 2001]. Weiteren Einfluss auf den bakteriellen Stoffwechsel hat die Tatsache, dass mit sinkendem pH-Wert der Anteil undissoziierter Fettsäuren im Substrat zunimmt. Hier spielt unter anderem die mit steigender Versäuerung des Milieus einhergehende Protonierung von Acetat eine Rolle, das dann als Kohlenstoffquelle unbrauchbar wird. Die protonierten Fettsäuren sind in der Lage, die die Bakterien umgebende Biomembran ungehindert zu passieren. Im Cytosol dissoziieren die Fettsäuren auf Grund des dort herrschenden pH-Wertes wieder, und die Protonenkonzentration im Cytosol steigt an. Der zur Aufrechterhaltung des Membranpotentials aufgebaute Protonengradient wird kleiner, womit die Funktion der ATP-Synthese gehemmt und die Stoffwechselleistung insgesamt verringert wird [Voet u. a., 2010]. Sollen sämtliche Abbaureaktionen im gleichen Reaktionssystem (1-stufiger Prozess) ablaufen, müssen vorrangig die Milieuanforderungen der methanbildenden Bakterien erfüllt werden, da diese eine geringere Wachstumsgeschwindigkeit und eine höhere Empfindlichkeit gegenüber den Milieufaktoren aufweisen [Weiland, 2001b]. Somit muss der pH-Bereich zwischen 7 bis 7,5 bei einstufigen Verfahren eingehalten werden. Im Normalfall wird der pH-Wert durch das freigesetzte Kohlenstoffdioxid gepuffert. Falls der pH-Wert durch erschöpfte Pufferkapazität absinkt, werden die Methanbakterien in ihrer Stoffwechselaktivität gehemmt [Schattauer und Weiland, 2006].

### **pH-Wertabhängige Dissoziationsgleichgewichte**

Des Weiteren bestimmt der pH-Wert das Dissoziationsgleichgewicht der gelösten Gaskomponenten Kohlendioxid, Ammoniak (Abb.2.17), Schwefelwasserstoff (Abb.2.19) und der organischen Säuren.

Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) und Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ), die beide primär beim Eiweißabbau als Abbauprodukte auftreten, gelten als Hemmstoffe der anaeroben Vergärung [Scherer, 2001; Kroiss, 1985]. Die Bildung von Ammoniak



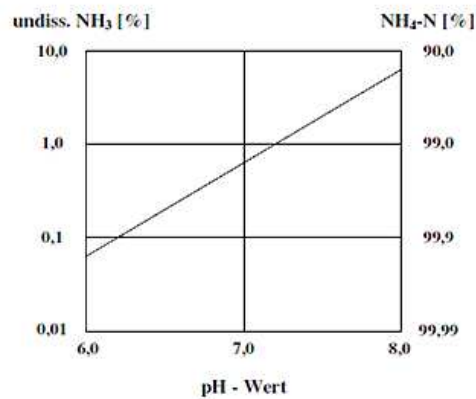


Abbildung 2.17: Abhängigkeit des  $\text{NH}_4^+$ - $\text{NH}_3$ -Gleichgewichts vom pH-Wert [Kroiss, 1985]

steht in enger Beziehung zu dem vorherrschenden pH-Wert in der Lösung. Das Gleichgewicht zwischen Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) und Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) wird dabei mit steigendem pH-Wert zugunsten des Ammoniaks verschoben (Abb.2.18 ). Vor allem bei der Vergärung von Substraten mit hohen Eiweißgehalten kann vermehrt Ammoniumstickstoff freigesetzt werden.

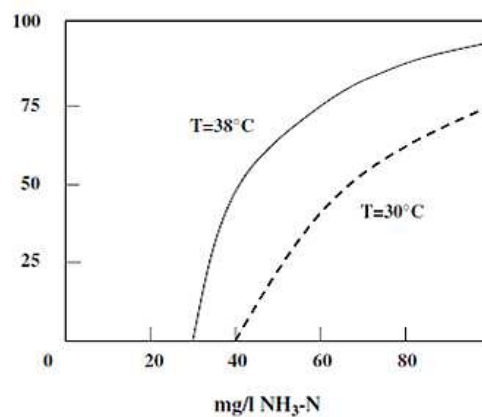


Abbildung 2.18: Hemmung der Methanbildung aus Essigsäure durch  $\text{NH}_3$  [Kroiss, 1985]

In Abbildung 2.18 ist zusätzlich der Einfluss der Temperatur auf die Hemmung der Biogasbildung durch Ammoniak dargestellt. Je wärmer das Milieu ist, desto stärker wird die Biogasbildung bei gleicher Ammoniakkonzentration

gehemmt.

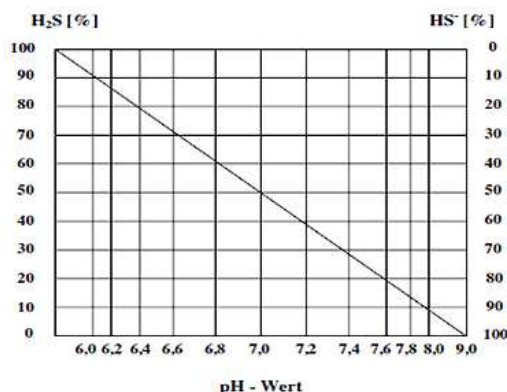


Abbildung 2.19: Zusammenhang zwischen pH- Wert und Dissoziationsgleichgewicht  $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$  [Kroiss, 1985]

Für die Bildung von Schwefelwasserstoff gelten ähnliche Zusammenhänge wie für die Ammoniakbildung. Schwefel liegt hier entweder in undissoziierter Form ( $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ) in der Flüssigphase oder als Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) im Gasgemisch und in der Flüssigkeit vor. Mit sinkendem pH-Wert nimmt die Konzentration an gelöstem  $\text{H}_2\text{S}$  im Reaktor zu (Abb. 2.19). Die Hemmung durch Schwefelwasserstoff beginnt je nach Temperatur bei einem  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehalt zwischen 25 mg/l und 50 mg/l. Dies entspricht bei 30 °C einem  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehalt im Gas von 1 %- 2 %, ab 10 % kommt die Methanbildung aus Essigsäure zum Erliegen [Kroiss, 1985].

## 2.2.6 Redoxpotential

"Das Redoxpotential ist ein quantitatives Maß für die Tendenz von Verbindungen oder Elementen, Elektronen abzugeben"[Schlegel, 1992].

Grundlegend hierfür ist, dass immer jeweils eine Oxidationsreaktion, bei der Elektronen abgegeben werden, zusammen mit einer Reduktionsreaktion, bei der Elektronen aufgenommen werden, eine Redox-Reaktion bildet. Da das Redoxpotential von der Konzentration und dem Partialdruck der beteiligten Stoffe abhängt, ist, um eine Vergleichbarkeit verschiedener Redoxpotentiale zu ermöglichen, das chemische Standard-Redoxpotential  $E_0$  definiert. Hierbei ist die Aktivität der beteiligten Stoffe bei einem Druck von 1,013 bar 1. Das

Bezugselement bildet die Wasserstoffelektrode, die bei einem pH-Wert von 0 und  $p_{H_2} = 1,013 \text{ bar}$  ein Redoxpotential von 0 mV aufweist. Für biologische Prozesse, bei denen Protonen übertragen werden, würde dies bedeuten, dass der pH-Wert, bei dem sie stattfinden, ein pH-Wert von 0 sein müsste. Da dies jedoch in der Regel in biologischen Systemen nicht der Fall ist, wird hier das biologische Standard-Redoxpotential  $E_0'$  verwendet, bei dem die Reaktion bei einem pH-Wert von 7 und einem Druck von 1,013 bar abläuft. Das Redoxpotential der Wasserstoffelektrode liegt dann bei -420 mV. Aus dem Redoxpotential ergibt sich die für eine Reaktion zur Verfügung stehende Triebkraft. Die Energie dieser Triebkraft, dargestellt als freie Enthalpie ( $\Delta G^0$ ), kann nach der Formel 2.16 errechnet werden.

$$\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot \Delta E^0 \quad (2.16)$$

$\Delta G^0$	[mbar]	freie Enthalpie
$n$	[l]	Anzahl der übertragenen Elektronen
$F$	[l]	Faraday-Konstante
$\Delta E^0$	[mbar]	gemessener Gasdruck

Das Redoxpotential steht direkt mit der bei einer Reaktion entstehenden freien Energie in Verbindung. Daher ist das in bakteriellen Habitaten herrschende Redoxpotential von großer physiologischer Bedeutung. In Abbildung 2.20 sind einige für die bakterielle Energiegewinnung wichtige Standard-Redoxpotentiale dargestellt.

Allerdings stellen diese Habitate - im vorliegenden Fall der in Suspension befindliche Bioabfall - Mischungen aus vielen unterschiedlichen Stoffen dar, so dass sich das Redoxpotential aus der Summe der einzelnen vorliegenden Stoffkonzentrationen zusammensetzt. Daher gibt es hinsichtlich des Redoxpotentials, bei dem bakterielles Wachstum in inhomogenen Medien stattfindet, große Variationsbreiten. Während aerobe Bakterien positive Redoxpotentiale von +100 mV bis +500 mV zum Wachstum benötigen, liegt das ideale Redoxpotential für fakultativ anaerobe Bakterien im Bereich zwischen -200 mV und +200 mV. Strikte Anaerobier, wie z.B. methanogene Bakterien, benötigen für ihr Wachstum ein negatives Redoxpotential unter -300 mV. Das Redox-Potenzial sollte während der Hydrolyse und Versäuerung zwischen +400 mV bis

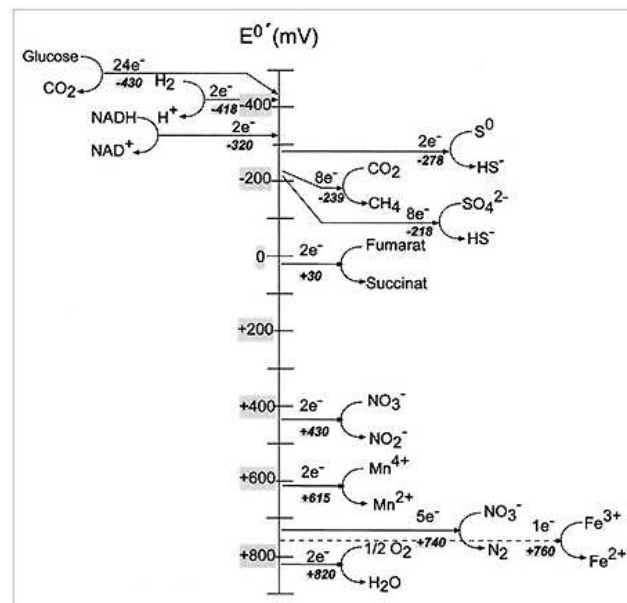


Abbildung 2.20: Standard-Redoxpotential  $E'_0$  bei pH 7; 25°C [Reineke und Schlömann, 2007]

-300 mV liegen. In der methanogenen Phase hingegen darf das Redox-Potenzial -250 mV nicht überschreiten [Weiland, 2001b].

Über die Stoffwechselaktivität der Mikroorganismen sind der pH-Wert und das Redoxpotenzial verbunden. Durch den Verbrauch von Wasserstoffionen führen Reduktionsprozessen zu einem Anstieg des pH-Werts. Reduktionsprozesse finden anaerob statt, indem zum Beispiel Schwefel zu Hydrogensulfid bzw. Schwefelwasserstoff reduziert wird oder aerobe, indem Elektronen auf Sauerstoff übertragen werden. Dementsprechend hat ein sinkendes Redoxpotential einen Anstieg des pH-Wertes zur Folge. Ein Ansteigen des Redoxpotentials ist hingegen ein Anzeichen dafür, dass Oxidationsprozesse verstärkt ablaufen. Oxidationsprozesse liefern Wasserstoffionen, so dass ein Ansteigen des Redoxpotentials mit einem Sinken des pH-Werts einhergeht. Aus diesem Grund kann die kostengünstige und zuverlässige Redoxmessung einen Beitrag zur Prozessüberwachung liefern, indem sie die aktuellen Milieu-Bedingungen wiedergibt.[Weiland und Rieger, 2006]

### 2.2.7 Sauerstoff

Kaum ein anderes Molekül hat für lebende Organismen eine ähnlich große Bedeutung wie Sauerstoff, für einige Organismen ist es essentiell für andere wiederum toxisch. Aerobe Organismen benötigen elementaren Sauerstoff. An anoxische Bedingungen angepasste Mikroorganismen können chemisch gebundenen Sauerstoff, vor allem Nitrate und Sulfate, als Elektronenakzeptor benutzen. Für andere Mikroorganismen ist Sauerstoff hingegen toxisch, darunter obligat anaerobe Mikroorganismen, wie zum Beispiel methanbildende Archaeen.

Bei aeroben Stoffwechselvorgängen ist Sauerstoff als terminaler Elektronenakzeptor essentiell. Durch Stoffwechselvorgänge können reaktive Sauerstoffspezies (ROS; engl.: reactive oxygen species) entstehen. Werden diese nicht durch zelleigenen Schutzmechanismen abgebaut, wirken sie toxisch für die Zelle. Die Bildung von  $O_2^{\cdot-}$  Radikalen ( $O_2 + 4e^- \rightarrow 2 O_2^{\cdot-}$ ) wird direkt durch das terminale Enzym der Elektronentransportkette, die Cytochromoxidase, katalysiert. Die  $O_2^{\cdot-}$  Radikale reagieren unmittelbar mit je zwei Protonen zu  $H_2O$  weiter, wodurch sich der zellinterne pH-Wert leicht ins basische verschiebt. Dieser pH-Wertverschiebung kann die Zelle durch ATP-betriebene Protonenpumpen entgegenwirken. Eine weitere Sauerstoffradikalart sind die  $O_2^{2\cdot-}$  Radikale ( $O_2 + 2e^- \rightarrow O_2^{2\cdot-}$ ), deren Bildung durch flavinhaltige Enzyme wie der Glucoseoxidase katalysiert wird. Durch die spontane Anlagerung von zwei Protonen entsteht Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ), das durch seine stark oxidierende Wirkung zelltoxisch ist [Siems und Krämer, 2005]. Eine dritte Form der Bildung von ROS ist die mittels verschiedener Oxidasen wie z.B. der Aldehydoxidase oder der NADPH-Oxidase katalysierte Bildung von  $O_2^{\cdot-}$  Radikalen ( $O_2 + 1e^- \rightarrow O_2^{\cdot-}$ ). Diese sind neben ihrer eigenen toxischen Wirkung in der Lage, zu weiteren ROS zu reagieren.

Abbildung 2.21 fasst noch einmal die unterschiedlichen reaktiven Sauerstoffspezies und ihre Entstehung zusammen. Über vier Zwischenstufen werden im letzten Schritt der Elektronentransportkette durch die Cytochromoxidase vier Elektronen auf molekularen Sauerstoff übertragen, der dadurch zu Wasser reduziert wird. Im Normalfall bleiben die Zwischenprodukte bis zur vollständigen Umsetzung zu Wasser am Enzymkomplex gebunden. 1 %- 2 % des

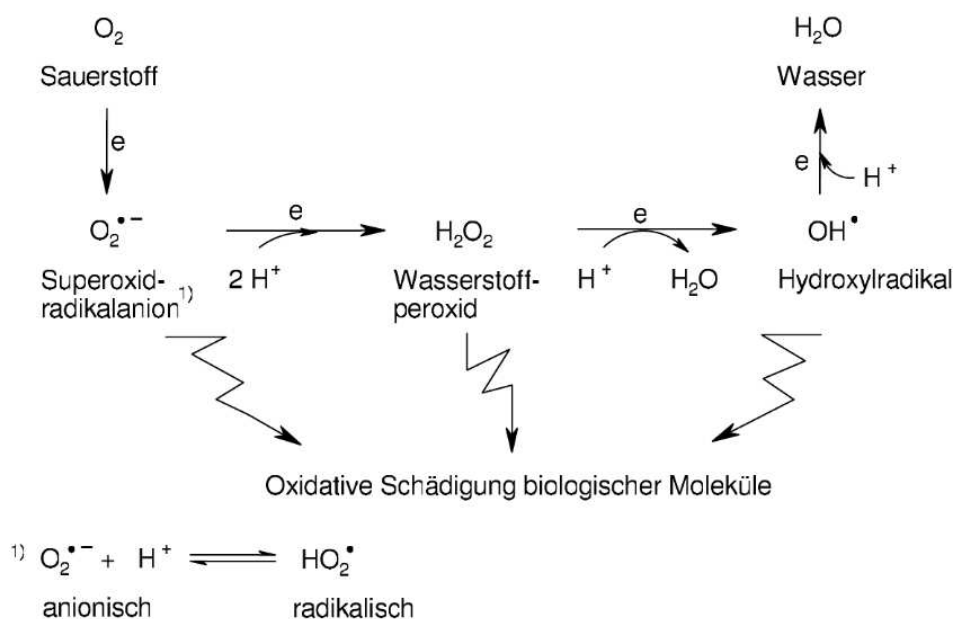


Abbildung 2.21: Schädigende Wirkung oxidativer Verbindungen [Steinegger, 2010]

benötigten molekularen Sauerstoffs lösen sich jedoch nach der Übertragung von nur einem Elektron als Superoxidradikalanion aus dem Enzymkomplex [Steinegger, 2010]. Organismen, die elementaren Sauerstoff für ihren Stoffwechsel benötigen (obligate) oder tolerieren (fakultative), haben Mechanismen entwickelt, sich gegen reaktive Sauerstoffspezies zu schützen. Reaktive Sauerstoffspezies werden über einen enzymatisch katalysierten Abbau unschädlich gemacht. Hierbei werden  $O_2^{\bullet -}$ -Radikale durch eine von der kupfer- und zinkhaltigen Superoxiddismutase (SOD) katalysierte Protonierung in  $H_2O_2$  umgewandelt ( $2O_2^{\bullet -} + 2H^+ \xrightarrow{SOD} H_2O_2 + O_2$ ). Das entstandene Wasserstoffperoxid wird mit Hilfe einer Katalase in Wasser und Sauerstoff gespalten ( $2H_2O_2 \xrightarrow{Katalase} 2H_2O + O_2$ ) [Abdolvahab-Emminger und Benz, 2005].

Auch obligat anaerob lebende Mikroorganismen verfügen über Enzyme, bei deren Substratumsatz reaktive Sauerstoffspezies entstehen; jedoch fehlen ihnen die entsprechenden Enzyme, wie zum Beispiel Katalase und andere Schutzmechanismen, um diese abzubauen, und sie sind daher gegenüber Sauerstoff besonders empfindlich. In bakteriellen Biozönosen sind jedoch neben strikten Anaerobiern auch fakultative Anaerobier zu finden, die im Falle eines gerin-

gen Sauerstoffeintrags in das Milieu diesen direkt verstoffwechseln, bevor der Sauerstoff die strikt anaeroben Mikroorganismen schädigen kann.

### 2.2.8 Hemm- und Störstoffe

Es wird zwischen Hemm- und Störstoffen unterschieden. Störstoffe sind Stoffe die den Prozess stören, diesen aber auf mikrobieller Ebene nicht hemmen, wie zum Beispiel Kunststoffe, Sand und Glas. Diese Stoffe können zu erheblichen Problemen im Prozessablauf durch das Zusetzen von Leitungen, Ventilen oder Röhreinrichtungen führen, sie hemmen aber nicht unmittelbar den biologischen Prozess. Unter Hemmstoffen werden Verbindungen und Substanzen zusammengefasst, die auf mikrobieller Ebene den Prozess hemmen und zum Erliegen bringen können. Beide Stoffgruppen können sich im Laufe des Reaktorbetriebs anreichern, da sie überwiegend durch das Substrat eingebracht werden (z.B. Xenobiotika und Schwermetalle) oder aber als Sekundärmetaboliten (z.B. Propionsäure) bzw. Stoffwechselendprodukte (z.B. Ammonium) während des Prozesses entstehen.

Es ist schwer, strikte Grenzwerte für die Hemmung verschiedener Substanzen festzulegen. Die Hemmwirkung ist von Faktoren wie Temperatur und pH-Wert ebenso abhängig, wie die Wechselwirkung und die kumulative Wirkung einzelner Substanzen untereinander. In Tabelle 2.6 ist der Einfluss des pH-Wertes auf verschiedene Schwermetallhemmungen dargestellt.

Tabelle 2.6: Grenzwerte für einige Schwermetalle bei 20% Hemmung [Braun, 1982]

Schwermetall	pH 6,6 [mg/l]	pH 8 [mg/l]
Kupfer	69,39	112,5
Nickel	41,1	73,4
Cadmium	39,3	157,4
Zink	88,2	115,6

Mikroorganismen sind nach einer Adaptionsphase in der Lage erhöhte Werte zu tolerieren. Adaptierte Bakterienkulturen können einen 200fach höheren Schwefelwasserstoffgehalt tolerieren als unadaptierte Kulturen. In Tabelle 2.7 ist die Konzentration dargestellt, bei der mögliche Inhaltsstoffe sich hemmend

auf bakterielles Wachstum auswirken. Hieraus ist gut ersichtlich, wie zum Beispiel die hemmende Wirkung des Schwefels oder der Schwermetalle abhängig ist von der chemischen Form, in der sie vorliegen.

Tabelle 2.7: Typische Hemmstoffe bei anaeroben Prozessen [Weiland, 2001b]

Hemmstoff	Hemmkonzentration	Anmerkungen
Sauerstoff	$> 0,1 \text{ mg/l O}_2$	Hemmung der obligat anaeroben Mikroorganismen
Schwefelwasserstoff	$> 50 \text{ mg/l H}_2\text{S}$	Hemmwirkung steigt mit sinkendem pH-Wert
Flüchtige Fettsäuren	$> 2000 \text{ mg/l HAc (pH=7,0)}$	Hemmwirkung steigt mit sinkendem pH-Wert. Hohe Adaptionfähigkeit der Bakterien
Ammoniumstickstoff	$> 3500 \text{ mg/l NH}_4 \text{ (pH=7,0)}$	Hemmwirkung steigt mit steigendem pH-Wert und steigender Temperatur.
Schwermetalle	$\text{Cu} > 50 \text{ mg/l}$ $\text{Zn} > 150 \text{ mg/l}$ $\text{Cr} > 100 \text{ mg/l}$	Nur gelöste Metalle wirken inhibierend. Entgiftung durch Sulfidfällung
Desinfektionsmittel, Antibiotika	k.A.	Hemmwirkung produktspezifisch
Salze und Ionen	$2,8 \text{ g/l CaCl}_2$ $2,4 \text{ g/l MgCl}_2$ $3 \text{ g/l Kalium}$ $6\text{-}30 \text{ g/l Natrium}$	



## 2.3 Verfahrenstechnische Grundlagen

### 2.3.1 Verfahrensübersicht

Die eingesetzte Anlagentechnik bei der Biogasherstellung ist sehr vielfältig und abhängig von den Substrateigenschaften und der Zielsetzung des Prozesses. Biogasanlagen unterscheiden sich aufgrund der Prozesstemperatur, der Anzahl der Prozessstufen und der Art der Fütterung. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die eingesetzte Technik gegeben. Die vier Phasen der mikrobiellen Methanproduktion (Hydrolyse, Acido-, Aceto- und Methanogenese) stellen die Grundlage der Biogasproduktion dar und sind für alle Anlagenkonzepte essentiell. Eine Biogasanlage besteht aus vier grundsätzlichen Verfahrensschritten.

### 2.3.2 Anlieferung und Lagerung

Die Anlieferung des Substrats hat großen Einfluss auf die Art und Weise der Lagerung und der Aufbereitung. Saisonale Substrate, wie nachwachsende Rohstoffe (z.B. Mais, Grünroggen) werden ein- bis zweimal jährlich geerntet. Der Lagerung dieser Substrate kommt eine besondere Bedeutung zu, da es während der Lagerung durch Selbsterhitzung und Schimmelbildung zu Verlusten vergärbare Organik in der Größenordnung zwischen 15 % und 25 % kommen kann [BayLfL, 2010]. Im Gegensatz dazu wird Bioabfall täglich angeliefert und bedarf deshalb nur einer kurzen Zwischenlagerung, um eventuelle Anlieferungsausfälle, an Wochenenden und Feiertagen zu überbrücken bzw. eine Homogenisierung des Substrats zu erleichtern. Stark schwankende Zusammensetzungen im Substrat erschweren eine qualitativ und quantitativ gleichbleibende Biogasproduktion.

### 2.3.3 Aufbereitung

Die Aufbereitung bei nachwachsenden Rohstoffen findet durch Häckseln und Quetschen im Laufe der Ernte bzw. Silierung statt. Eine besondere Aufbereitung um etwaige Störstoffe zu entfernen ist nicht notwendig. Beim Bioabfall ist die Aufbereitung ein wesentlicher Energie- und Kostenfaktor. Je nach Prozess müssen Störstoffe wie Plastik, Sand, Glas und Metalle entfernt werden, um

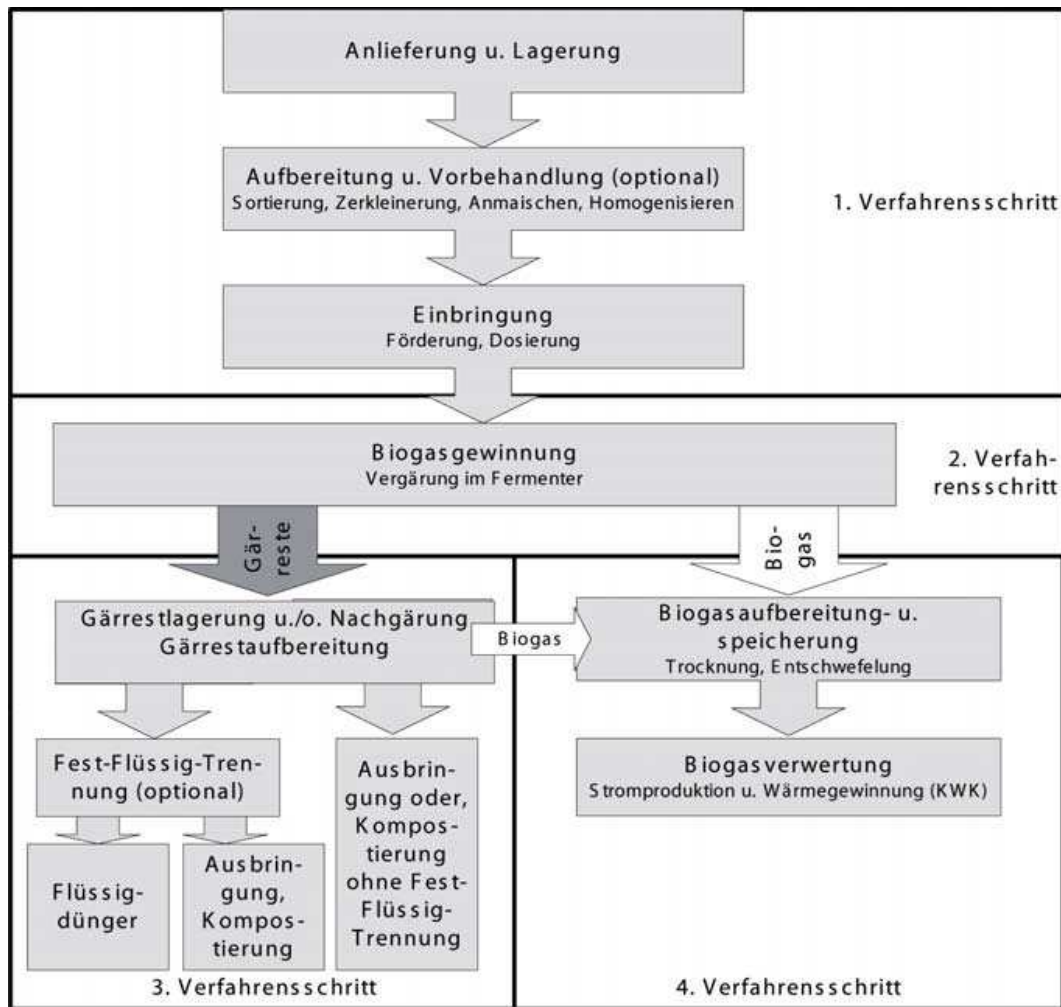


Abbildung 2.22: Verfahrensablauf der Biogasherstellung, aus [FNR, 2006], verändert nach [Jäckel, 2002]

eine Störung des Prozesses zu vermeiden und gesetzliche Anforderungen an die Reinheit des Gärrestes zu erreichen. [Ramesohl und Arnold, 2005; Wallmann und Fricke, 2002]. Der Störstoffgehalt kann bis zu 7 % betragen [Krogmann, 1994; Fricke u. a., 2010; Kugelstadt u. a., 2009]. Nicht nur die Abtrennung von Störstoffen ist wichtiger Bestandteil der Aufbereitung sondern auch die Zerkleinerung des Angelieferten Materials. Anders als bei nachwachsenden Rohstoffen ist die Korngrößenverteilung bei Bioabfall sehr groß. Eine Zerkleinerung des Materials hat neben der besseren Transport- und Dosierfähigkeit auch noch einen schnelleren Abbau zur Folge, da der Abbau von Organik mit Zunahme der Oberfläche ansteigt [Ramesohl und Arnold, 2005; Weiland, 2001c]. Das

aufbereitete Material kann anschließend durch Zugabe von Flüssigkeiten, zum Beispiel Gülle, Prozess- oder Frischwasser, auf den anlagenspezifischen Wassergehalt eingestellt werden. Durch das sogenannte Anmaischen wird eine zusätzliche Homogenisierung und eine bessere biologische Verfügbarkeit erreicht.

### 2.3.4 Biogasprozess

Den zentralen Teil einer Biogasanlage stellt der eigentliche Biogasprozess dar. Nachfolgend sind die wichtigsten Verfahren und Prozessparameter zur Unterscheidung der verschiedenen Anlagentypen aufgeführt. Grundsätzlich werden die Anlagen nach in Tabelle 2.8 dargestellten Merkmalen eingeteilt.

Tabelle 2.8: Einteilung der Verfahren anhand ihrer Prozessparameter

Prozessparameter	Unterscheidungsmerkmal	Bereich
Temperatur	mesophil	32 - 38 °C
	thermophil	42 - 85 °C
Trockensubstanzgehalt	trocken	>15 % TS
	nass	<15 % TS
Prozessstufen	einstufig	
	zweistufig	
Beschickungsart	diskontinuierlich	einmaliges Beschicken
	quasikontinuierlich	einmal tägliches Beschicken
	kontinuierlich	ständiges Beschicken

### 2.3.5 Temperaturbereiche

Sowohl ein- als auch zweistufige Anlagen können mit verschiedenen Prozesstemperaturen betrieben werden. Es werden drei Temperaturbereiche unterschieden: der bei Biogasanlagen in Deutschland wenig angewandte psychrophile Bereich mit Temperaturen unter 25 °C, der mesophile Bereich zwischen 32 °C bis 38 °C und der thermophile Bereich oberhalb von 42 °C. 85 % der landwirtschaftlichen Anlagen werden im mesophilen Bereich betrieben [Weiland und Rieger, 2001; Eder u. a., 2011]. In Kapitel 2.2.2 „Temperatur“ ist der Einfluss der Temperatur detailliert erklärt.

### 2.3.6 Trockensubstanzgehalt

Je nach Trockensubstanzanteil (TS) des Fermenterinhalt wird zwischen Trocken- und Nassfermentation unterschieden. Während bei der Vergärung von Gülle und der Co-Vergärung von NawaRos hauptsächlich die Nassvergärung zum Einsatz kommt, werden bei der Vergärung von stapelbaren Substraten, wie Bioabfall und Silagen von Mais, Sonnenblume und Grünroggen, auch Trockenfermentationssysteme eingesetzt. Dabei ist die Einteilung nach einem absoluten prozentualen Wasseranteil wenig zielführend, da einige Substrate wie Obst- und Gemüseschalen noch bei einem TS-Gehalt von 10 %-12 % stapelfähig sind, hingegen Speise- und Schlachtabfälle noch bei einem TS-Gehalt von 20 % pumpfähig bleiben [FNR, 2006]. Hieraus wird deutlich, dass der Übergang von nassen zu trockenen Verfahren bei einem von 15 % TS nur als Faustregel gelten kann und vom jeweiligen Substrat und seiner Beschaffenheit abhängig ist. Beide Systeme haben einige Vor- als auch Nachteile. So kann es bei der Nassfermentation in einem vollständig durchmischten Reaktor zu Kurzschlussströmungen und zur Bildung von Schwimm- und Sinkschichten kommen, wodurch keine gesicherten Verweilzeitangaben möglich sind [Jäckel, 2002]. Der größte Nachteil bei der Trockenfermentation ist die häufig fehlende Durchmischung, wodurch es in manchen Bereichen zu geringeren Gaserträgen kommt. Dafür kann die Wärme, die in den ersten Stunden nach dem Einbau durch aerobe Prozesse entsteht, zum Erwärmen genutzt werden und es entsteht weniger Schwefelwasserstoff, welcher entfernt werden muss [Hoffmann, 2003]. Bei der Nachbehandlung, z.B. Nachrotte, des ausgefaulten Rests sind der höhere Trockensubstanzanteil und die damit häufig verbundene Stapelfähigkeit von Vorteil.

### 2.3.7 Prozessstufen

Einstufige Verfahren zeichnen sich durch ihren wesentlich geringeren technischen und baulichen Aufwand aus. Sowohl bei den Pump-, Rühr- und Beschickungsaggregaten als auch bei der Prozesssteuerung können Kosten eingespart werden. Dieser Anlagentyp wird gerade im Bereich der Vergärung von silierten Substraten sowie NawaRos und landwirtschaftlichen Abfällen (z.B. Gülle, Mist) eingesetzt [Kaltschmitt u. a., 2003]. In einem zweistufigen Verfahren wird

meist die Hydrolyse- und Versäuerungsstufe in einem separaten Reaktor durchgeführt mit dem Vorteil, dass sich der für diesen Prozess optimale niedrigere pH-Werte einstellen lässt. Eine Trennung hat bei nicht versäuerten Substraten wie Bioabfall und anderen organischen Abfällen den Vorteil, dass Schwankungen in der Säurebildung der Substrate während der Acidogenese aufgefangen werden können. Durch eine angepasste Fütterung des zweiten Reaktors, in dem die Aceto- und Methanogenese abläuft, können diese Schwankungen kompensiert werden. Insgesamt kann durch eine Trennung der Prozessschritte und deren Optimierung eine Verweilzeitreduktion von 20 % erreicht werden [Dichtl, 1984; Weiland, 2001a; Langhans, 1999].

In Abbildung 2.23 ist das Konzentrationsprofil von drei aufeinander folgenden kontinuierlich gerührten Fermentern dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass innerhalb eines Rührkessels die Konzentration homogen verteilt ist und sich nur durch das Kaskadieren der Reaktoren geringere Ablaufkonzentrationen erreichen lassen. Dies ist der Hauptnachteil von kontinuierlich gerührten Fermentern, genaueres im Absatz 2.3.8 „Durchfluss-Verfahren“.

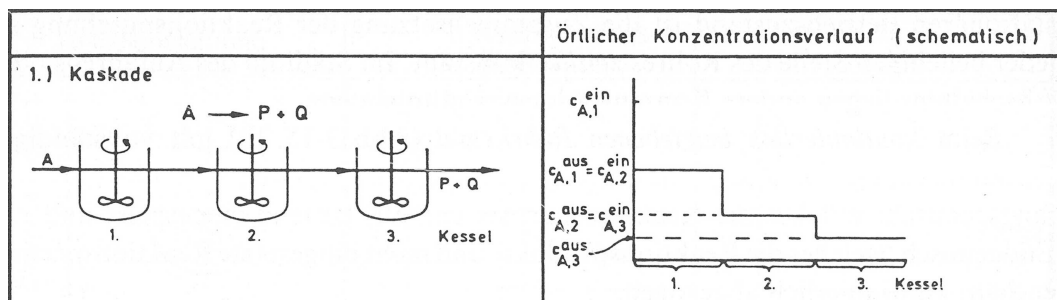


Abbildung 2.23: Konzentrationsverlauf in einer Rührkesselskaskade [Fitzer u. a., 1995], verändert

### 2.3.8 Beschickungsart der Anlagen

Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal von Biogasanlagen ist die Art der Fütterung oder Beschickung mit frischem Substrat. Hieraus resultieren unterschiedliche Nährstoff- und Wachstumskurven im Reaktor. Bei kontinuierlicher Prozessführung ist zu allen Zeiten im Reaktor die gleiche Konzentration an Nährstoffen und Mikroorganismen vorhanden und es kommt zu einer über den Anlagenbetrieb gesehenen gleichmäßigen Biogasproduktion. Ein ähnliches Nährstoff-

und Mikroorganismenprofil wird in der quasikontinuierlichen Betriebsführung vorgefunden. In diesen Anlagen wird einmal täglich die Substratmenge für den gesamten Zeitraum bis zur nächsten Fütterung eingebracht. Dadurch kommt es im Laufe des Tages zu einer unterschiedlich starken Biogasproduktion. Aus Gründen der Betriebsführung (kein 3 Schichtbetrieb nötig, weniger Personal) ist dies gerade im Bereich von landwirtschaftlichen Anlagen sowie Bioabfallvergärungsanlagen der am weitesten verbreitete Anlagentyp.

Nachfolgend sind idealisierte Verhalten unterschiedlicher Reaktortypen dargestellt. Häufig kann jedoch bei Biogasanlagen keine eindeutige Zuordnung gemacht werden, da die Verhalten und die Art der Beschickung eine Mischung aus unterschiedlichen idealen Reaktoren darstellen.

### Batch-Verfahren

Der von der Beschickung her einfachste Typ ist der diskontinuierlich betriebene Biogasfermenter. Bei diesen sogenannten Batchverfahren wird der gesamte Fermenterraum mit frischem Substrat gefüllt und verschlossen. Die Gasproduktion setzt erst nach einiger Zeit ein. In dieser Einfahrphase muss sich die Bakterienpopulation erst entwickeln. Die Gasproduktion durchläuft dann ein Maximum und nimmt aufgrund des Substratverbrauchs stetig ab. Die Verweilzeit ist durch die Behältergröße und die Beschickung gegeben. Um dennoch für den Betrieb eines Blockheizkraftwerks eine gleichmäßige Gasproduktion zu erreichen werden mehrere Behälter zeitlich versetzt parallel betrieben, so dass sich immer ein Behälter im Bereich der maximalen Gasproduktion, einer in der Einfahr- und einer in der Ausgärphase befindet. [Weiland und Rieger, 2001]. Hauptsächlich werden diese Batchverfahren, z.B. Boxen- und die Container-Verfahren, bei der Trockenfermentation von organischen Abfallstoffen eingesetzt. Für das idealisierte Verhalten eines Satz- bzw. Batchreaktors ist in Abbildung 2.24 ein gerührter Nassfermenter dargestellt. In der mittleren Grafik ist der Konzentrationsverlauf während der Fermentation dargestellt. Die bei der Befüllung eingebrachte Substratkonzentration  $c_A^0$  nimmt mit der Zeit ab. Die Austragskonzentration  $c_A^{aus}$  ist nur von der Verweilzeit im Reaktor, das heißt der Zeit bis zum Öffnen des Fermenters am Zeitpunkt  $t_{aus}$  abhängig. In der linken Grafik ist der Konzentrationsverlauf über den Ort dargestellt. Wie bei ideal homogen durchmischten Reaktoren zu erwarten ist die Konzentration vom Ort

im Reaktor unabhängig. Bei leichtvergärbaren Verbindungen kann es aufgrund der hohen Anfangskonzentration  $c_A^0$  zur Versäuerung im Reaktor kommen. Die Versäuerung oder Eduktinhibierung durch eine zu hohe Anfangskonzentration lässt sich durch das Speicher- bzw. Fed-Batch-Verfahren verhindern.

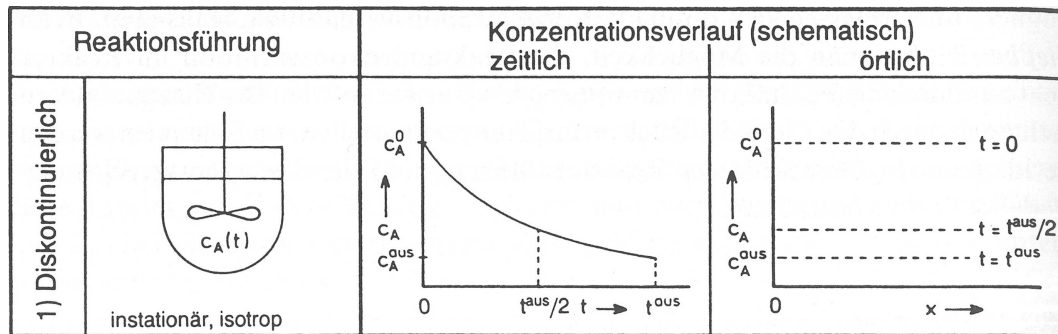


Abbildung 2.24: Konzentrationsverlauf in einem Batchreaktor [Fitzer u. a., 1995], verändert

### Fed-Batch- oder Speicher-Verfahren

Im Bereich der quasikontinuierlich und kontinuierlich betriebenen Anlagen ist die Verfahrensvielfalt um einiges höher. Der Übergang von diskontinuierlichen zu kontinuierlichen Anlagen wird im so genannten Speicherverfahren umgesetzt. Dieses Verfahren kann auch als Fed-Batch-Verfahren bezeichnet werden. Zunächst wird in einem zuvor geleerten Gärbehälter täglich so lange frisches Substrat eingebracht bis dieser voll ist. Dann wird der Gärbehälter wieder bis auf einen Rest, der zum Animpfen dient, geleert und erneut befüllt. Der Vorteil dieses Verfahrens gegenüber des reinen Batchansatzes ist die Vermeidung der Konzentrationsspitze am Anfang der Fermentation. Erst wenn die Substratkonzentration unter einen kritischen Wert sinkt, wird neues Material zugegeben. Edukthemmnungen durch zu hohe Substratkonzentrationen werden hierbei vermieden.

### Durchfluss-Verfahren

Das Durchfluss-Verfahren gehört zu den Nassverfahren und wird häufig in der Landwirtschaft eingesetzt. Dabei wird in einer Vorgrube das Substrat gelagert und einmal oder mehrmals täglich in den Gärbehälter gefördert. Das Volumen

des Substrats verdrängt den entsprechenden Teil an Fermenterinhalt, welcher über eine Rohrleitung in den Nachgärer gedrückt wird. Im Nachgärer gast der Gärrest vor der Weiterbehandlung oder Entsorgung aus. In Abbildung 2.25 ist der Konzentrationsverlauf dargestellt. In der mittleren Grafik sind die Einlaufkonzentration  $c_A^{ein}$  und die Austragskonzentration  $c_A^{aus}$  dargestellt, diese sind aufgrund der kontinuierlichen Betriebsweise über die Zeit konstant.

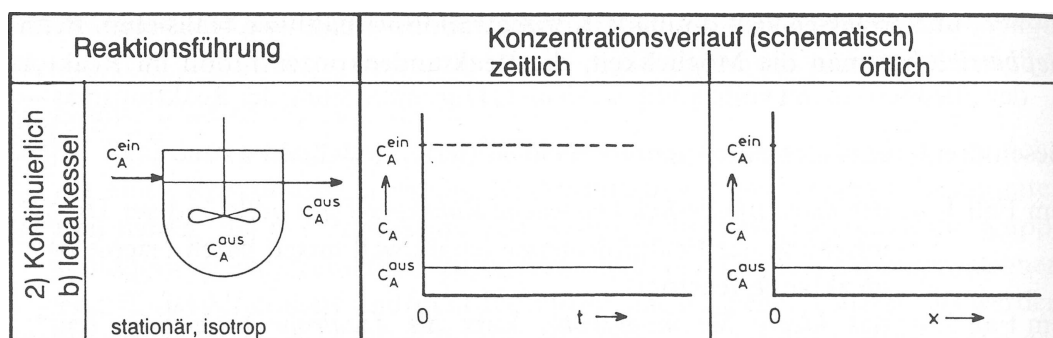


Abbildung 2.25: Kontinuierlich betriebener Rührkessel [Fitzer u. a., 1995], verändert

Die Konzentration im Fermenter entspricht der Austragskonzentration. Dies ist der wesentliche Nachteil eines kontinuierlich betriebenen Fermenters. Um zu vermeiden, dass zu viel unfermentiertes Material ausgetragen wird, muss die Konzentration des Substrates im Fermenter gering gehalten werden oder es wird nur einmal täglich Substrat eingetragen. Dadurch entspricht das Verhalten des Reaktors in der Zeit zwischen Ein- und Austrag der eines Batchansatzes. Eine weitere Möglichkeit ist es die Fermenter zu kaskadieren (siehe Unterkapitel 2.3.7 „Prozessstufen“). Die Einlaufkonzentration des zweiten Fermenters entspricht der Ausgangskonzentration des ersten Fermenters. So ist es möglich einen Fermenter mit hoher Substratbelastung zu fahren, zum Beispiel den Hydrolyserfermenter, und den nachgeschalteten Fermenter geringer zu belasten. Mit Hilfe eines dritten Fermenters kann das Restgaspotential noch weiter gesenkt werden, um zum Beispiel unnötige Methanemissionen zu verhindern. Das Verhalten einer kaskadierten gerührten Fermenterkette nähert sich mit der Anzahl der Fermenter immer stärker der eines Pfropfenstromfermenters an.



## Pfropfenstrom-Verfahren

Das Pfropfenstromverfahren (Plugflow) wird seit einiger Zeit erfolgreich in der Abfallwirtschaft eingesetzt. Dabei werden in liegenden oder stehenden Fermentern die Substrate auf einer Fermenterseite eingebracht. Durch das nachfolgend zugeführte Material wird der Fermenterinhalt schrittweise zum Ende des Reaktors gedrückt. Die eingebauten Rührwellen dienen lediglich der radialen Durchmischung und dem Gasaustrag. Damit sich eine Pfropfenströmung ausbilden kann, muss eine Rückvermischung verhindert werden. Dieses Verfahren wird häufig als Trockenverfahren eingesetzt. Der verminderte Wassergehalt unterstützt die Ausbildung eines Pfropfenstromes.

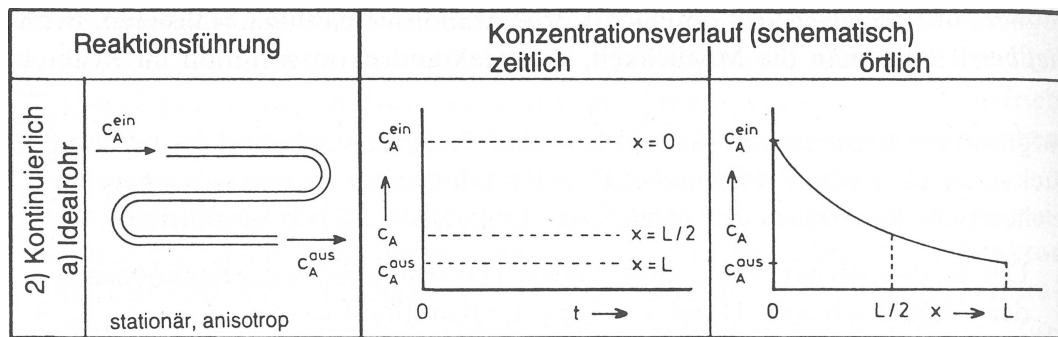


Abbildung 2.26: Konzentrationsverlauf im Pfropfenstromreaktor [Fitzer u. a., 1995], verändert

In Abbildung 2.26 ist das Konzentrationsprofil eines Pfropfenstromreaktors dargestellt. Die Eingangskonzentration  $c_A^{in}$  und die Austragskonzentration  $c_A^{aus}$  sind über die Zeit hin konstant, so wie sich die Konzentration an jedem anderen Ort im Reaktor über die Zeit nicht ändert. Wie in der rechten Grafik dargestellt ändert sich die Konzentration über die Länge des Reaktors. Bei der Biogasproduktion mit Hilfe von Pfropfenstromreaktoren bilden sich unter optimalen Bedingungen im Reaktor unterschiedlichen Zonen aus. Am Anfang des Reaktors sollte die Hydrolyse ablaufen, räumlich gefolgt von der Acido-, Aceto- und Methanogenese. Häufig kann jedoch keine Ausbildung eines Konzentrationsgradienten über die Länge beobachtet werden, was auf eine Rückvermischung schließen lässt. Bei gleichbleibenden Konzentrationen über die gesamte Reaktorlänge muss vielmehr von einem Rührkessel, als von einem Pfropfenstromreaktor gesprochen werden.

### 2.3.9 Gasaufbereitungsverfahren

#### Übersicht

Soll Biogas ins Erdgasnetz eingespeist oder in Fahrzeugen verwendet werden, ist eine Reinigung und Methananreicherung notwendig. Dafür müssen zum einen schädliche Biogasbestandteile wie Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Siloxane entfernt und zum anderen der Methangehalt durch Entfernung des Kohlenstoffdioxids erhöht werden. In den technischen Regeln DVGW VP 265-1 „Anlagen für die Aufbereitung und Einspeisung von Biogas in Erdgasnetze - Teil 1: Fermentativ erzeugte Gase; Planung, Fertigung, Errichtung, Prüfung und Inbetriebnahme“ sind die sicherheitstechnischen Anforderungen für Methan-Anreicherungs- und Einspeiseanlagen beschrieben. Die einzuhaltenen Grenzwerte für die Einspeisung, darunter Brennwert, Falschgase und Restfeuchte, sind in den technischen Regeln DVGW G260/G262 festgelegt, siehe dazu Abbildung 2.9.

Tabelle 2.9: Vergleich der Gasqualitäten und Anforderungen zur Einspeisung [Schulte-Schulze Berndt, 2008]

Parameter	Abkürzung/ Formel	Einheit	Roh-Biogas	Rein-Biogas	DVGW G260/ DVGW G262
Methan	CH <sub>4</sub>	[%]	45 - 70	80 - 99	gem. Brennwert
Wasserstoff	H <sub>2</sub>	[ppm]	< 200	< 500	< 5
Kohlenstoffdioxid	CO <sub>2</sub>	[%]	30 - 45	< 1 - 5	< 6
Stickstoff	N <sub>2</sub>	[%]	0 - 2	0 - 2	k.A.
Sauerstoff	O <sub>2</sub>	[%]	0 - 0,5	0 - 0,5	0,5 / 3,0
Schwefelwasserstoff	H <sub>2</sub> S	[mg/m <sup>3</sup> ]	< 300	< 1	< 5
Siloxane	SiO <sub>x</sub>	[mg/m <sup>3</sup> ]	< 100	< 1	k.A.
Kohlenwasserstoffe	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	[ppm]	< 100	< 10	Kondensationspunkt
Wasser	H <sub>2</sub> O	[mg/m <sup>3</sup> ]	gesättigt	< 0,3	Kondensationspunkt
Brennwert	H <sub>S</sub>	[kWh/m <sup>3</sup> ]	5,5 - 7,5	9 - 11	8,4 - 13,1
Wobbeindex	W <sub>S</sub>	[kWh/m <sup>3</sup> ]	5,5 - 10	11 - 15	10,5 - 15,7

Das folgende Kapitel liefert eine Übersicht über die zur Zeit etablierten Verfahren zur Reinigung und Anreicherung von Roh-Biogas.

## Gasfilter

Biogas kann Schwebstoffe und Tröpfchen enthalten, die nachfolgende Prozesse und Aggregate beeinträchtigen können. Um diese Verunreinigungen aus dem Biogas zu entfernen wird das Biogas direkt nach der Produktion in einem **Grobfilter** gereinigt. Dieser besteht aus einer Kiesschüttung (Korngröße 16 mm - 32 mm) die in einem Edelstahlzylinder über einem Lochblech eingebracht ist. Die optimale Durchströmungsgeschwindigkeit beträgt 0,3 m/s, so dass sich hieraus die benötigte Fläche je nach Biogasproduktion errechnen lässt. Durch Kondensation an den Kiespartikeln, auf Grund der geringeren Temperatur des Filters, entsteht ein Flüssigkeitsfilm an dem sich Staubpartikel niederschlagen können. Dabei ist zu beachten, dass je kleiner die Korngröße ist, desto höher ist der Abscheidungsgrad, jedoch auch der Druckverlust über das Filterbett. Steigt der Druck zu stark an, kann der Filter durch einen Gegenstromwäsche mit Wasser gereinigt werden. Anschließend wird das vorgereinigte Biogas in einem **Feinfilter** nachgereinigt. Diese Filterelemente bestehen häufig aus Kunststoff- oder Keramikelementen und lassen sich ebenfalls durch Gegenstromwäsche reinigen. Des weiteren gibt es gerade für kleinere Anlagen und bei geringem Platzangebot **Kombifilter** bis zu einem Volumenstrom von 200 m<sup>3</sup>/h. Für die Gasmess- und regelstrecke werden **Feinfilter** aus Papier oder Vlies verwendet, um die geforderte Reinheit für die Messgeräte zu gewährleisten.

## Kühlung/Trocknung

Biogas verlässt den Fermenter mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von 100 %, damit es in den nachgeschalteten Rohrleitung zu keiner Kondensation kommt, muss das Gas getrocknet werden. Hierfür bietet sich die Kühlung des Gases an. Dabei wird das Gas auf 5 °C abgekühlt. Dabei kondensiert das Wasser bis zum Taupunkt von 5 °C aus, durch den anschließenden Temperaturanstieg sinkt die relative Luftfeuchtigkeit ab. Im normalen Anlagenbetrieb reicht diese untere Temperatur aus, um eine Kondensation zu verhindern. Für eine Einspeisung ins Gasnetz reicht dieses Verfahren jedoch nicht aus. Hierfür wird das Rohbiogas mit Hilfe von Silica Gel, Aluminiumoxid Gel oder Molekularsieben durch Adsorption getrocknet. Mit diesen Verfahren lassen sich sehr geringe Taupunkt-

te (bei Silica Gel  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , durch das Molekularsieb sogar  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) erreichen. Das Adsorbens muss nach der Beladung mit Wasser thermisch regeneriert werden.

### Entschwefelung

Bei der Vergärung eiweißreicher Substrate, zum Beispiel Lebensmittel-, Schlachtabfälle oder Fettabscheiderfloate, können Schwefelwasserstoffkonzentrationen von einigen tausend  $\text{mg}/\text{m}^3$  gemessen werden. Bei hohen Frachten ist eine zweistufige Entschwefelung, bestehend aus einer Grobentschwefelung mit anschließender Feinent Schwefelung mittels Aktivkohle wirtschaftlich sinnvoll [Berger u. a., 2010]. Eine Entfernung des Schwefelwasserstoffs ist nicht nur aus Gründen der Geruchsemission und Arbeitsplatzsicherheit wichtig, sondern auch für die Standzeit der Anlage. Schwefelwasserstoff bildet im Kontakt mit Wasser und Sauerstoff schwefelige Säure, die stark korrosiv wirkt. Bei der Verbrennung, zum Beispiel um Blockheizkraftwerk, kann ebenfalls schwefelige oder Schwefelsäure entstehen und so die Lebensdauer des Aggregats erheblich reduzieren.

Es gibt unterschiedliche Verfahren der Entschwefelung, welche sich in biologische, chemische und physikalische Verfahren einordnen lassen. Bei der **biologischen Entschwefelung** wird das Biogas von unten nach oben durch eine Füllkörperkollone geleitet. Im Gegenstrom fließt eine Suspension aus Mikroorganismen, Nährstoffen und Spurenelementen. Die Füllkörper dienen den Mikroorganismen als Besiedlungsfläche und erhöhen die Oberfläche. Die Gattung *Thiobacillus* ist in der Lage Schwefelwasserstoff zu oxidieren. Hierfür wird dem Biogas eine geringe Menge Sauerstoff zugeführt. Eine Kohlenstoffquelle ist nicht erforderlich, da es sich bei den Mikroorganismen um chemolithotrophe Organismen handelt, die ihren Kohlenstoffbedarf aus dem im Biogas enthaltenen Kohlenstoffdioxid decken können [DWA, 2011; Urban u. a., 2009; FNR, 2006].

Bei geringen Konzentrationen kann auf einen externen Füllkörperreaktor verzichtet werden und der Sauerstoff wird mit Hilfe einer **Lufteindüsung** direkt im Biogasfermenter bereitgestellt [Polster und Brummack, 2006]. Mikroorganismen der Gattung *Sulfobacter oxydans* reduzieren Schwefelwasserstoff mit Hilfe des Luftsauerstoffs zu elementarem Schwefel, dieser wird mit dem Gärrest aus dem Reaktor ausgetragen [FNR, 2006]. Dabei ist auf die Korrosions-

beständigkeit des Gasraums und auf die Sauerstoffzufuhr (Explosionsgefahr im Gasraum) besonders zu achten.

Ein anders Verfahren, welches keinen externen Apperatebau benötigt, ist die **Zudosierung von Eisenverbindungen**. Hierbei werden Eisensalz oder Eisenhydroxid zudosiert. Der Schwefelwasserstoff verbindet sich zu schwerlöslichem Eisensulfat und kann über den Gärrest ausgetragen werden. Es kann jedoch bei Kreislaufrührung des Prozesswassers zu einer Anreicherung der Salze kommen und den Biogasprozess negativ beeinflussen.

Sehr verlässlich und erprobt ist die Schwefelwasserstoffentfernung mit Hilfe von **eisenhaltigen Gasreinigungsmassen** in einer Schüttung. In der Regel können so Schwefelwasserstoffkonzentrationen von 6000 ppm auf 20 ppm reduziert werden [DWA, 2011]. Um jedoch die strengen Grenzwerte der Methaneinspeisung von unter  $5 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{m}^3$  zu erreichen, ist eine *AktivkohleadSORPTION* notwendig. Die Kombination aus beiden Verfahren ergibt denn Vorteil, dass sich hohe Konzentrationen kostengünstig senken lassen und die Aktivkohle nicht über die maximale Beladung von 500 ppm belastet wird. Die Kontaktzeit im Adsorberfestbett sollte zwischen einer und zwei Sekunden liegen. Dabei lassen sich Reinheitsgrade von unter 1 ppm Schwefelwasserstoff im Reingas erreichen [DWA, 2011; FNR, 2006].

Eine weitere Möglichkeit der Entfernung von Schwefelwasserstoff ist die Verwendung von *Laugen*, in Füllkörperkolonnen wird das zu reinigende Biogas im Gegenstrom zu Natronlauge geführt. Dabei entsteht Natriumsulfid welches mit Luftsauerstoff weiter zu Natriumsulfat oxidiert wird. Ein Nachteil ist die gleichzeitige Reaktion von Kohlenstoffdioxid mit Natronlauge zu Hydrogenkarbonaten und Karbonaten, wodurch die Kapazität der Lauge, Schwefelwasserstoff zu adsorbieren, verringert wird. Dieses Verfahren eignet sich wie die Verwendung eisenhaltiger Gasreinigungsmasse besonders für hohe bis sehr hohe Konzentrationen, bis zu  $30.000 \text{ mg}/\text{m}^3$  [FNR, 2006].

### Siloxan-Entfernung

Siloxane sind synthetisch hergestellte organische Siliziumverbindungen. Da es keine Siloxane natürlichen Ursprungs gibt, ist ihre Konzentration meist sehr gering. Da sie vorwiegend in Waschmitteln, Seifen, Kosmetika und Deodorants Verwendung finden, ist die Konzentration bei der Vergärung landwirtschaft-

tischer Reststoffe sowie getrennt gesammeltem Bioabfall häufig vernachlässigbar gering. Sie kann jedoch gerade bei der Vergärung kommunaler Abwässer und organischer Abfälle behandlungswürdige Konzentrationen erreichen. Siloxane bilden glasharte siliziumhaltige Ablagerungen im Verbrennungsraum entsprechender Aggregate. Diese wirken als Schleifmittel und verkürzen die Wartungs- und Instandhaltungsintervalle sowie die gesamte Lebensdauer der Motoreinheit. Siloxane lassen sich sehr gut durch Adsorption an Aktivkohle ( $0,1 \text{ mg/m}^3$ ) und Tiefkühlung ( $-70^\circ\text{C}$ ) [Rossol u. a., 2003] entfernen, weniger effizient durch eine Wäsche mit flüssigen Kohlenwasserstoffen, lediglich 60 % [Hagmann u. a., 2008] und nur sehr schlecht durch Kühlung ( $3^\circ\text{C} - 12^\circ\text{C}$ ) circa 26 %.

### Druckwechseladsorption (PSA)

Die Wechselwirkung zwischen Gasteilchen und Partikeloberflächen, die sogenannte Adsorption, wird bei der Aufreinigung von Biogas durch die Druckwechseladsorption genutzt. Neben Aktivkohle und Zeolithen werden auch Molekularsiebe als Adsorbentien eingesetzt. Je nach Beschaffenheit der Oberfläche lagern sich die Biogasbestandteile unterschiedlich gut an das Adsorbens an. Neben der gewünschten Adsorption von  $\text{CO}_2$  lagern sich auch die weiteren Bestandteile ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) an. Deshalb besteht eine Druckwechseladsorptionsanlage nicht nur aus den Behältern mit dem eigentlichen Adsorbens sondern auch noch aus einer Reihe von Peripheriegeräten. In Abbildung 2.27 sind die notwendigen Vorbehandlungsschritte dargestellt.

Das Rohbiogas wird zunächst verdichtet, entschwefelt und entfeuchtet, bevor es über die Adsorptionseinheit geleitet wird. Da die Adsorption ein exothermer Vorgang ist, führt die Kühlung des Gases zur Wasserabscheidung auch zur Erhöhung des Wirkungsgrades bei. Die eigentliche Adsorption findet bei Drücken zwischen 4 bar und 7 bar statt. Um die Reinigungsleistung zu erhöhen und den Methanschlupf zu senken, werden mehrere Röhren in einer Anlage verschaltet. Bei der Regenerierung (Desorption) unter Druckerniedrigung desorbieren die Gasbestandteile von der Partikeloberfläche. Da sich noch geringe Mengen an Methan in der Kolonne befinden wird ein erster Teil des Abgases über eine weitere Kolonne geleitet, um das enthaltende Methan zu adsorbieren. Zur vollständigen Desorption wird ein Vakuum an die Kolonne

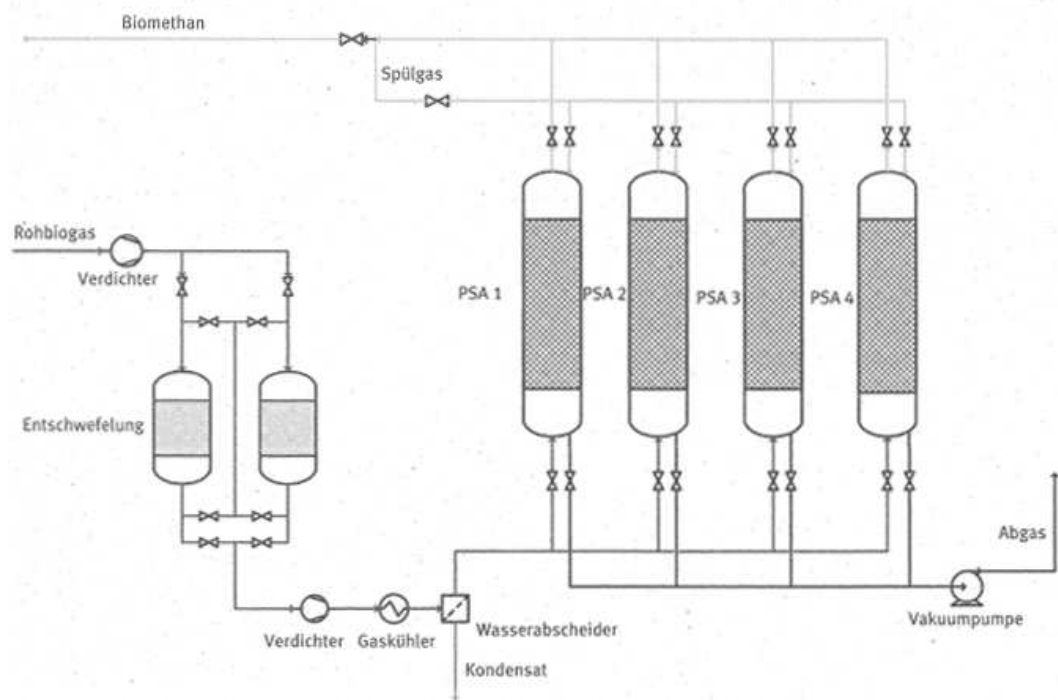


Abbildung 2.27: Druckwechseladsorption mit vier Adsorbereinheiten [DWA, 2011]

angelegt. Das Abgas wird je nach Zusammensetzung weiter behandelt. Die Methankonzentration des Reingases beträgt durchschnittlich über 90 %. Für die Aufreinigungsleistung ist ein Energieeinsatz von  $0,25 \text{ kWh/m}^3_{\text{Rohgas}}$  notwendig [Urban u. a., 2009; DWA, 2011; FNR, 2006]

### Druckwasserwäsche (DWW)

Wasser hat eine hohe absorptive Aufnahmekapazität von sauer und basisch reagierenden Gasen ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ). Durch Druckerhöhung auf 7 bar bis 10 bar wird die Absorption der Gase in der flüssigen Phase unterstützt. Wie in Abbildung 2.28 dargestellt, werden das zu reinigende Rohbiogas und das Washwasser im Gegenstrom geführt.

Nach der Absorption werden die gelösten Gase durch Entspannung und Belüftung desorbiert, vergleiche hierzu Unterkapitel 2.2.2 „Temperaturabhängige Gasgleichgewichte“. Im Gegensatz zur Druckwechseladsorption ist bei diesem Verfahren keine vorgeschaltete Gasaufbereitung notwendig, da sich die Verunreinigungen ebenso im Washwasser lösen. Da sich auch geringe Mengen

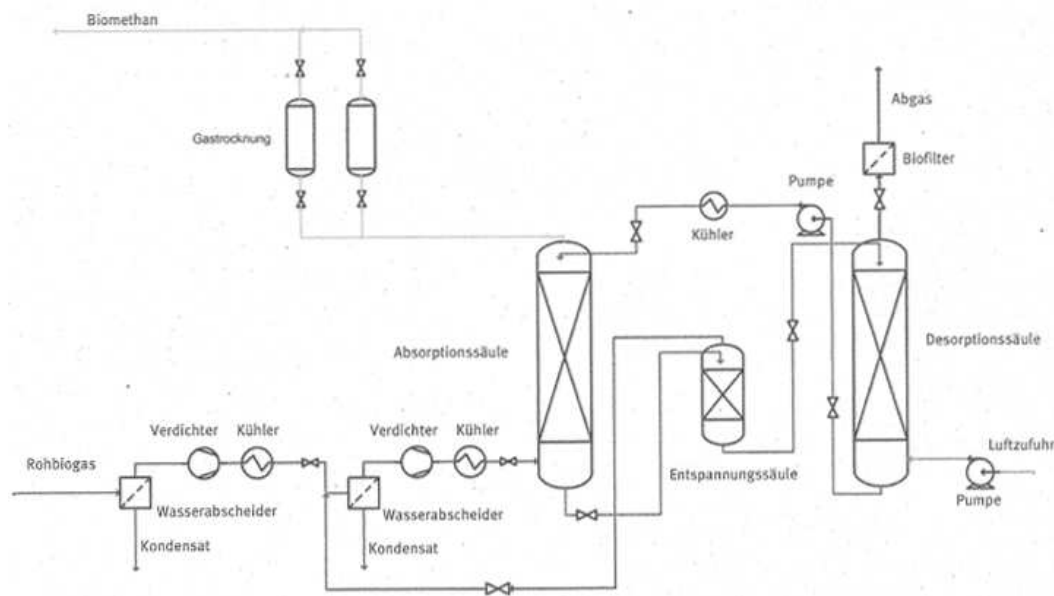


Abbildung 2.28: Druckwäsche mit Regeneration [DWA, 2011]

an Methan im Wasser lösen, muss das Abgas zum Beispiel durch einen Biofilter nachbehandelt werden. Mit diesem Verfahren lassen sich Methangehalte von circa 97 % unter einem Energieeinsatz  $0,25 \text{ kWh/m}^3_{\text{Rohgas}}$  erreichen, dies ist vergleichbar mit der Druckwechseladsorption [DWA, 2011; Urban u. a., 2009; FNR, 2006].

### Chemische Absorption

Bei diesem Verfahren wird ähnlich wie bei der Druckwasserwäsche das Rohbiogas in Kontakt mit einer Flüssigkeit gebracht. Allerdings werden hier organische Lösungsmittel auf Aminbasis verwendet. In Abbildung 2.29 ist der Aufbau schematisch dargestellt, dabei ist die Ähnlichkeit zur Druckwasserwäsche gut zu erkennen. Die häufigsten verwendeten Amine sind Monoethanolamin (MEA) und Diethanolamin (DEA). Durch die Verwendung der organischen Lösungsmittel-Wassergemische kann auf eine Druckerhöhung verzichtet werden. Negativ wirken sich jedoch bei diesem Verfahren schon geringe Mengen an Sauerstoff aus, da sie zu einer Oxidation der Amine führen. Stickstoff führt ebenfalls zu Problemen, da es nicht absorbiert wird und so bei höheren Konzentrationen das Produktgas verdünnt. Vorteil der Aminwäsche sind die hohe Produktreinheit und der geringe elektrische Energiebedarf von  $0,06 \text{ kWh/m}^3_{\text{Rohgas}}$



bis  $0,06 \text{ kWh/m}^3_{\text{Rohgas}}$ . Dafür benötigt das Verfahren jedoch erhebliche Mengen an thermischer Energie zwischen  $0,5 \text{ kWh/m}^3_{\text{Rohgas}}$  und  $0,8 \text{ kWh/m}^3_{\text{Rohgas}}$  bei Temperaturen zwischen  $120^\circ\text{C}$  und  $160^\circ\text{C}$ . Hierfür kann zum Beispiel die Abgaswärme aus einem Blockheizkraftwerk genutzt werden. Steht diese nicht zur Verfügung, sinkt der Gesamtwirkungsgrad der Anlage erheblich [Urban u. a., 2009; DWA, 2011; FNR, 2006].

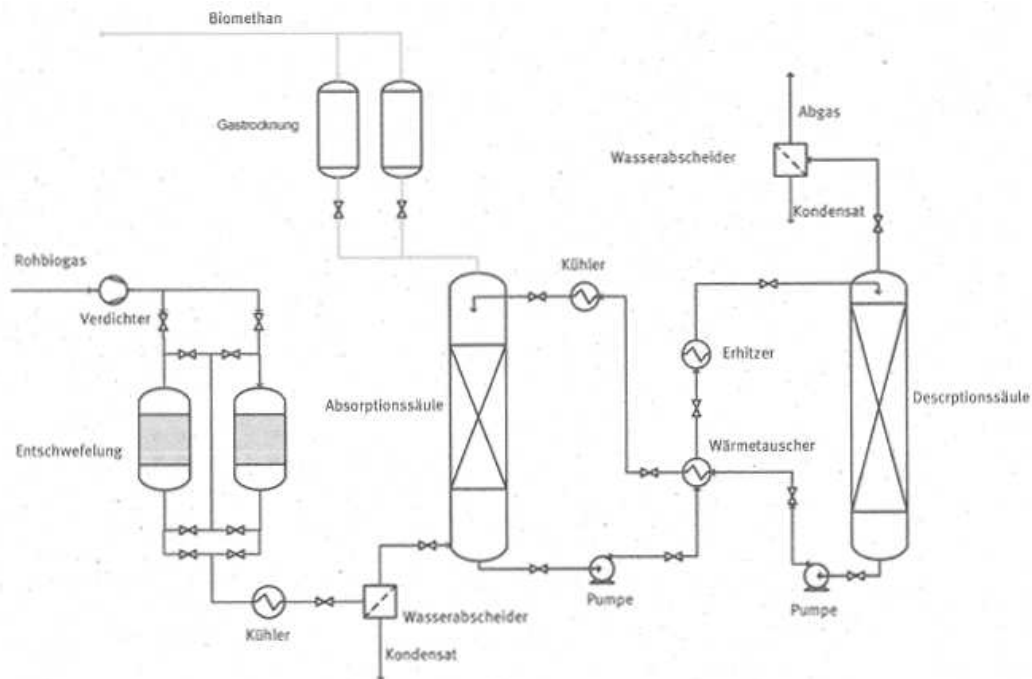


Abbildung 2.29: Chemische Absorption mit organischem Lösungsmittel [DWA, 2011]

### Physikalische Absorption

Im Gegensatz zur Chemisorption findet bei der Physisorption keine chemische Reaktion mit dem Absorbens statt. Als Absorbens werden vorwiegend Glycolverbindungen verwendet. Da Glycol hygroskopisch ist, wird das Rohgas zunächst auf 8 bar komprimiert und anschließend auf bis zu  $10^\circ\text{C}$  abgekühlt, um einen Großteil des Wassers auszukondensieren. Danach wird das vorgetrocknete Rohbiogas in der Absorptionskolonne im Gegenstrom zum Absorptionsmittel geführt, dabei gehen Kohlenstoffdioxid, Schwefelwasserstoff und der restliche Wasserdampf in das Absorbens über. Das Absorbat wird anschließend in

der Desorptionskolonne auf 50 °C erhitzt und entspannt. Zur Verstärkung der Desorptionsleistung in der Kolonne kann Luft eingeblasen werden. Dabei ist jedoch darauf zu achten, dass je nach Produktanforderung nicht zu viel Stickstoff und Sauerstoff aufgenommen und anschließend in das Reingas verschleppt werden. Der Abgasstrom der Desorptionskolonne enthält verhältnismäßig viel Methan, zwischen 1 % und 2 %, so dass dieser nachbehandelt werden muss. Das Reingas enthält bis zu 98 % Methan. Der Energiebedarf setzt sich aus einem elektrischen Anteil für die Pumpen und Kühler zwischen 0,24 kWh/m<sup>3</sup><sub>Rohgas</sub> und 0,33 kWh/m<sup>3</sup><sub>Rohgas</sub> und einem thermischen Anteil von circa 0,3 kWh/m<sup>3</sup><sub>Rohgas</sub> zusammen. Im Gegensatz zur benötigten Wärme bei der chemische Absorption liegt das Temperaturniveau bei diesem Verfahren mit 55 °C bis 80 °C deutlich tiefer, so dass sich auch die Abwärme des Kühlkreislaufes eines Blockheizkraftwerk nutzen lässt [DWA, 2011; Urban u. a., 2009; FNR, 2006].

### Membranverfahren

Membranverfahren beruhen auf dem Prinzip der unterschiedlichen Permeabilität der Biogasbestandteile durch eine polymere Membran. Als Werkstoff kommen hierfür vor allem Celluloseacetat oder aromatische Polyimide zum Einsatz. Im Gegensatz zu Methan haben Kohlenstoffdioxid, Wasserdampf, Ammoniak und Schwefelwasserstoff hohe Permeabilität, so dass das Methan im Retenatstrom zurückbleibt. Um eine möglichst schnelle Permeation durch die Membran zu erreichen, sind hohe Drücke erforderlich, diese sind jedoch durch die Stabilität der Membran begrenzt. Neue Membranmodule erreichen Transmembrandrücke von circa 10 bar. Verstopfungen der Membranporen durch Staub und Aerosole und chemische Veränderungen, zum Beispiel durch Schwefelwasserstoff, verkürzen die Standzeit der Membranen. Da die Permeabilität von Methan durch die Membran zwar langsamer ist aber dennoch stattfindet, ist eine Abgasbehandlung notwendig [DWA, 2011; Urban u. a., 2009; FNR, 2006]

### Kryogene Verfahren

Kryogene Verfahren machen sich die unterschiedlichen Siedepunkte der Gase zu Nutze. Das von Schwefelwasserstoff, Siloxanen und anderen unerwünschten Gasbestandteilen gereinigte Gas wird abgekühlt und komprimiert, zunächst schrittweise auf etwa -25 °C und 17 bar bis 26 bar. Dabei kondensiert ein Groß-

teil des Wassers aus und absorbiert weitere unerwünschte Bestandteile. Danach wird die Temperatur auf  $-50^{\circ}\text{C}$  bis  $-59^{\circ}\text{C}$  abgesenkt. In diesem Zustand liegt  $\text{CO}_2$  in flüssiger Form vor und kann abgesogen werden. Bei noch weiterer Temperaturabsenkung unter  $-165^{\circ}\text{C}$  kann flüssiges Biogas gewonnen werden [DWA, 2011; FNR, 2006]. Der elektrische Energieverbrauch liegt in halbtechnischen Versuchsanlagen zwischen  $0,19 \text{ kWh/m}^3_{\text{Rohgas}}$  und  $0,25 \text{ kWh/m}^3_{\text{Rohgas}}$ . Erfahrungen im großtechnischen Maßstab liegen noch nicht vor [Urban u. a., 2009; DWA, 2011; FNR, 2006].

## 2.4 Ableitung des Forschungsbedarfs

Biogas lässt sich mit den am Markt befindlichen Verfahren qualitativ sehr gut aufreinigen. Es werden Methankonzentrationen zwischen 90 % mit Hilfe der Druckwechseladsorption (PSA), und 99,5 % durch neue kryogene Verfahren (vergleiche Kapitel 2.3.9 „Gasaufbereitungsverfahren“) erreicht. Diese Verfahren haben zwei Nachteile gemeinsam: zum einen verbrauchen sie circa 5 % der im Biogas enthaltenen Energie zur Aufreinigung und zum anderen führen sie zu einem erheblichen bau- und verfahrenstechnischen Mehraufwand, welcher mit erhöhten Investitionskosten einhergeht. Gerade für kleine Anlagen mit einer nur geringen Biogasproduktion sind diese Verfahren deshalb nicht effizient einsetzbar. Durch den Ausbau der Trockenfermentation in Garagen oder Boxen werden zunehmend Batch-Verfahren eingesetzt, welche sich durch eine unstetige Biogasproduktion und starken Schwankungen der Methankonzentration auszeichnen (vergleiche Unterkapitel 2.3.8 „Batch-Verfahren“). Damit für die BHKWs eine annähernd gleichbleibende Biogasqualität und -quantität zur Verfügung, steht werden mehrere Reaktoren zeitversetzt betrieben. Ist die Methankonzentration jedoch zu gering, muss das Schwachgas abgefackelt werden und führt so zu einem Minderertrag bezogen auf die eingesetzte Biomasse. Etablierte Verfahren sind zu teuer und aufwendig, um dieses Schwachgas aufzureinigen, deshalb müssen Alternativen zur wirtschaftlichen Aufreinigung dieser Schwachgase gefunden werden. In dieser Arbeit soll die intermediäre Belüftung auf ihr Potential zur Verbesserung der Biogasqualität und -quantität hin untersucht werden. Zum einen unter dem Gesichtspunkt der Energieeinsparung bei etablierten Verfahren als mögliches Voraufreinigungsverfahren und zum anderen als kostengünstiges Aufreinigungsverfahren bei Kleinanlagen zur Nutzung von Schwachgasen.

# Kapitel 3

## Material und Methoden

### 3.1 Mess- Analysemethoden

#### 3.1.1 Probenaufbereitung und Lagerung

Die Proben wurden unmittelbar nach der Probennahme analysiert. Proben, bei denen dies nicht möglich war, wurden unbehandelt bei -20 °C eingefroren und nach dem Auftauen analysiert. Parameter wie pH-Wert, Redoxpotential, Sauerstoffgehalt und Temperatur wurden im Reaktor bestimmt kurz bevor die Probe gezogen wurde. Die Proben wurden vor der Analyse entsprechend den Vorschriften aufbereitet.

#### 3.1.2 Standardisierte Mess- und Analysemethoden

Die in Tabelle 3.1 aufgeführten Analysemethoden wurden im Labor der Abteilung Abfall- und Ressourcenwirtschaft des Leichtweiß-Instituts der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt. Im Folgenden werde die Verfahren näher erläutert.

Tabelle 3.1: Standardisierte Mess- und Analysemethoden

Parameter		Einheit	Vorschrift	Gerät/Methode
Temperatur	T	°C	siehe Hersteller	WTW 315i
Trockensubstanzgehalt	TS	% FS	DIN EN 12880	siehe Vorschrift
org. Trockensubstanzgehalt	oTS	% TS	DIN EN 12879	siehe Vorschrift
pH-Wert			DIN EN ISO 10523	WTW 315i (Sentix 42)
Gasbildungspotential	GB <sub>21</sub>	ml/g <sub>oTS</sub>		Anhang 4 der Abfallablagereungs- verordnung von 01.03.2001
Sauerstoff gelöst		mg/l	siehe Hersteller	Greisinger GWO 3600MU
Emissionen (CH <sub>4</sub> , O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> )				Shimadzu GC 8A

### Digitale Messdatenerfassung

Die Steuerung der Anlage und die Aufnahme relevanter Prozessparameter wurde mit Hilfe eines eigens entwickelten LabView-Programms realisiert. In dem Programm ließen sich die Pumpenlaufzeit, die Belüftungszeit sowie die Intervallanzahl und die Pausenzeit nach der Belüftung einstellen. Gleichzeitig wurden kontinuierlich die Prozessparameter, Temperatur, Redoxpotential, pH-Wert und Sauerstoffgehalt aufgenommen und ein Mittelwert über zehn Sekunden gebildet, welcher anschließend in einer Datei gespeichert wurden. Zur Überwachung des Verlaufs der Prozessparameter wurden diese grafisch dargestellt.

### Trockensubstanzgehalt (TS)

Der Trockensubstanzgehalt wurde nach DIN EN 12880 bestimmt. Aus der Gewichts Differenz des Substrats vor und nach der Trocknung lässt sich der prozentuale Wassergehalt berechnen. Der Anteil der Trockensubstanz entspricht der Differenz des Wassergehalts gegenüber der Gesamtmasse. Mehrbefunden können durch das Verdampfen von leichtflüchtigen Verbindungen entstehen.

### Organischer Trockensubstanzgehalt (oTS)

Der Glühverlust wurde nach DIN EN 12879 bestimmt. Die Gewichts Differenz vor und nach dem Glühen gibt den organischen Gehalt der Proben an. Durch das vorherige Trocknen der Probe bei 105 °C kann es zu einem Minderbefund kommen, da bereits bei der Trocknung leichtflüchtige Verbindungen wie zum Beispiel Fettsäuren und Alkohole verdampfen und so nicht beim Glühen erfasst werden. Außerdem kann es zur Oxidation von Metallen kommen, wodurch mit einem Mehrbefund zu rechnen ist.

### Modellbioabfall

Im Rahmen von Vorversuchen wurde ein Modellbioabfall entwickelt. In Tabelle 3.2 ist die Zusammensetzung des Modellbioabfalls dargestellt.

Tabelle 3.2: Verwendete Substrate und ihre Vergärbarkeit [Bekker, 2007]

Substrat	Vergärbarkeit
Apfel	leicht
Heu	mittelmäßig
Kartoffeln	leicht
Kohl	leicht
Karotte	leicht
Sonnenblumenöl	schwer

Der Modellbioabfall bestand aus sechs Substraten: Apfel, Heu, Kartoffel, Karotte, Kohl und Öl. Das Abbauverhalten wurde in Vorversuchen ermittelt. Zusätzlich wurden die Gehalte an TS und oTS der einzelnen Substrate bestimmt. Anhand dieser ermittelten Werte wurde der Modellbioabfall so zusammengestellt, dass es von allen Substraten gleich viel  $g_{oTS}$  enthielt. Ziel der Zusammenstellung des Modellbioabfalls aus leicht und mittelmäßig abbaubaren Substraten ist es, einen Bioabfall mit fest definierter Zusammensetzung zu erstellen und einen durchschnittlichen Bioabfall nachzubilden. Dieser Modellbioabfall wurde für die Überprüfung des Einflusses von Sauerstoff und Wasserstoffperoxid auf die Biogasproduktion verwendet.

### Bioabfall

Für die kontinuierlichen Versuche wurden Gemüse- und Obstabfälle verwendet. Es wurde kein Bioabfall aus der Bioabfallsammlung genommen, da die Gehalte an Störstoffen und Grünschnitt zu hoch waren und sehr stark schwankten. Die Mischung des Bioabfalls aus Gemüse- und Obstabfällen wurde mit Sonnenblumenöl vermischt, um den Gehalt an Lipiden anzuheben und die Zusammensetzung an den des Modellbioabfalls anzugleichen. Abbildung 3.1 zeigt eine Charge des verwendeten Ausgangsmaterials, es wurden pro Charge jeweils 200 kg eingefroren, um über einen längeren Versuchszeitraum eine gleichmäßige Zusammensetzung zu gewährleisten und die Einflüsse auf die Versuchsdruchführung so gering wie möglich zu halten.



Abbildung 3.1: Bioabfall für kontinuierliche Versuche

### Impfslamm

Der in den Versuchen verwendete Impfslamm wurde aus der Mechanisch Biologischen Behandlungsanlage Südostniedersachsen in Göttingen bezogen



und vor beginn der Versuche 4 Wochen bei 36 °C ausgefault. Bei der Anlage handelt es sich um eine mesophile 2-stufige Anlage zur Behandlung organischer Abfallfraktionen aus dem Hausmüll.

### Bestimmung der Biogaszusammensetzung

Die Zusammensetzung der Hauptbestandteile des Biogases (Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ), Methan ( $\text{CH}_4$ ), Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) und Stickstoff ( $\text{N}_2$ )) wurde mit eines Gaschromatographen (GC) der Firma Shimadzu Deutschland GmbH, Modell GC-8A einmal täglich als Mischprobe über 24 h und vor der Fütterung analysiert. Spurengase wie  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{NH}_3$  wurden nicht analysiert. Da Biogas kein Sauerstoff enthält wurden Analysen in denen Sauerstoff nachgewiesen wurde dahin korrigiert, dass der Sauerstoffgehalt auf 0 % korrigiert und der Stickstoffanteil entsprechen reduziert wurden. Es wurde davon ausgegangen, dass als Fremdgas Umgebungsluft mit 20,942 % Sauerstoff und 78,084 % Stickstoff analysiert wurde.

### 3.1.3 Berechnungsgrundlagen

#### FOS/TAC

Das FOS/TAC-Verhältnis ist ein Leitwert zur Beurteilung des Gärprozesses, wodurch sich Prozessstörungen frühzeitig erkennen lassen. FOS steht dabei für flüchtige organische Säuren, TAC für totales anorganisches Carbonat. Er gibt somit das Verhältnis der flüchtigen organischen Säuren zur alkalischen Pufferkapazität als Maß für die Versäuerungsgefahr der Biogasanlage an. Die Aussagekraft des FOS/TAC-Wertes liegt vor allem in der Beobachtung seiner Langzeitentwicklung. Mit steigendem FOS/TAC-Wert kann der anaerobe Prozess versauern, was eine Hemmung zur Folge hat [Weiland und Rieger, 2006].

Zur Bestimmung des FOS/TAC-Verhältnisses wurde zunächst eine repräsentative Gärsubstratprobe gezogen. 20 ml der, von groben Bestandteilen befreiten, Probe wurden analysiert. Während des Titriervorgans wurde die Probe durch einen Magnetrührer homogenisiert. Die Titration mit 0,1 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erfolgte bis pH 5 und anschließend bis pH 4,4. Die Berechnung des FOS/TAC erfolgt nach Gleichung 3.1 und 3.2.

$$TAC = V_{pH5} \cdot 250 \quad (3.1)$$

$$FOS = (V_{pH4,4} \cdot 1,66 - 0,15) \cdot 500 \quad (3.2)$$

$V_{pH4,4}$	[ml]	Verbrauch an $H_2SO_4$ von pH 5,0 bis pH 4,4
$V_{pH5}$	[ml]	Verbrauch an $H_2SO_4$ bis pH 5,0

### Messung des Gasvolumens

Die Messung des Gasvolumens erfolgte einmal täglich. Dabei wurde das im Gassack gesammelte Biogas durch einen Gastrommelzähler der Firma Ritter (Typ TG 5) mit einer Auflösung von 20 ml ausgelitert. Der Messbereich des Trommel-Gaszählers liegt zwischen 10 l/h und 600 l/h. Für die Umrechnung in des gemessenen Gasertrags auf Normalbedingungen wurde der Luftdruck und die Gastemperatur protokolliert.

### Umrechnen des gebildeten Biogasvolumens auf Normalbedingungen

Einmal täglich wurde das Volumen des produzierten Gases bestimmt. Die Umrechnung auf das Volumen unter Normalbedingungen (273,15 K; 1013,25 mbar) wurde nach Gleichung 3.3 durchgeführt. Alle Volumenangaben in dieser Arbeit sind für Normalbedingungen angegeben.

$$V_n = V_a \cdot \frac{(p_L \cdot T_n)}{(T \cdot p_n)} \quad (3.3)$$

$V_n$	[l]	Auf Normalbedingungen umgerechnetes Gasvolumen
$V_a$	[l]	Abgelesenes Gasvolumen
$p_L$	[mbar]	Luftdruck bei Ablesung
$p_n$	[mbar]	Normdruck (1013,25)
$T_n$	[K]	Normtemperatur (273,15)
$T$	[K]	Temperatur im Gasraum

### Berechnung der anteiligen Gasvolumen

Die anteiligen Gasvolumen der Biogasbestandteile wurde mit Hilfe von Gleichung 3.4 berechnet.

$$V_x = V_G \cdot c_x \quad (3.4)$$

$V_x$	[l]	Volumen des Gases
$V_G$	[l]	Gesamtvolumen
$c_x$	[-]	Konzentration des Gases

### Berechnung der spezifischen Biogasbildung

Die spezifische Biogasbildung ist das auf die organische Trockensubstanz bezogene entstandene Biogasvolumen während der Versuchszeit. Berechnet wird die spezifische Biogasbildung mit Hilfe von Gleichung 3.5.

$$V_s = \frac{V_n}{m_{Sub} \cdot TS \cdot oTS} \quad (3.5)$$

$V_s$	[l/g <sub>oTS</sub> ]	Auf die organische Trockensubstanz bezogenes Gasvolumen
$m_{Sub}$	[g]	Masse Substrat
$TS$	[g <sub>TS</sub> /g <sub>Sub</sub> ]	Trockensubstanzgehalt des Substrats
$oTS$	[g <sub>oTS</sub> /g <sub>TS</sub> ]	organischer Trockensubstanzgehalt des Substrats
$V_n$	[l]	auf Normalbedingungen normiertes Gasvolumen

### Kinetische Auswertung

Zur Auswertung des kinetischen Verlaufs der Gasbildung wurde das Michaelis-Menten-Modell modifiziert. In dem Modell von Leonor Michaelis und Maud Menten wird eine „ein Substrat - ein Enzym“-Reaktion betrachtet und mit Hilfe eines Modellansatzes beschrieben. Darin wird die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Substratkonzentration betrachtet. In Abbildung 3.2 ist die grafische Auswertung dargestellt. Dabei ist  $v_{max}$  die maximal zu erreichende Reaktionsgeschwindigkeit. Der Wert  $K_m$  ist die Konzentration bei der die halbe Maximalgeschwindigkeit ( $v_{max}$ ) erreicht wird.

Die in Abbildung 3.2 dargestellte Kurve lässt sich durch die Formel 3.6 beschreiben.

$$v = \frac{v_{max} * [S]}{K_m + [S]} \quad (3.6)$$

$v$	[mol/s]	Reaktionsgeschwindigkeit
$v_{max}$	[mol/s]	maximale Reaktionsgeschwindigkeit
$K_m$	[mol/l]	Michaeliskonstante
$S$	[mol/l]	Substratkonzentration

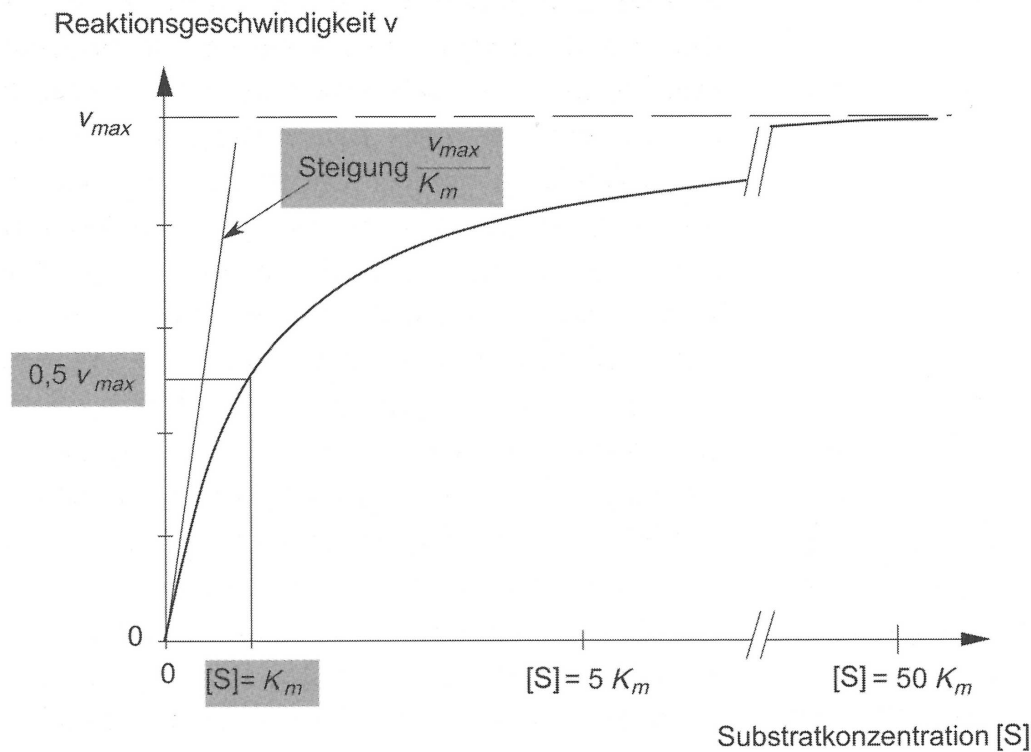


Abbildung 3.2: Darstellung der Michaelis-Menten Gleichung und der Parameter  $v_{max}$  und  $K_m$  [Chmiel und Briechle, 2006]

Die Michaelis-Menten-Kinetik wurde dahingehend modifiziert, dass nicht wie ursprünglich, die Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber der Substratkonzentration sondern das produzierte Biogasvolumen gegenüber der Versuchszeit aufgetragen wird. Dargestellt ist diese Modifikation in Gleichung 3.7. Das maximale Biogasvolumen entspricht hier der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit. Die Konzentration bei der halben Maximalgeschwindigkeit wird durch die Zeit bis zum Erreichen der Hälfte des maximalen Biogasvolumens ersetzt. Eine Rückreaktion kann, wie beim Michaelis-Menten-Modell vorausgesetzt, ausgeschlossen werden da als Produkt ein Gas entsteht welches den Reaktionsraum verlässt.

$$V = \frac{V_{max} * [t]}{t_h + [t]} \quad (3.7)$$

$V$	[l]	Biogasvolumen
$V_{max}$	[l]	maximales Biogasvolumen
$t_h$	[s]	Zeit bis zur Hälfte des maximalen Biogasvolumens
$t$	[s]	Versuchszeit

Durch diese Modifikation lassen sich unterschiedliche Substrate einfacher bezüglich ihrer Abbaugeschwindigkeit und maximalen Biogasausbeute vergleichen. Je kleiner der Wert für  $t_h$  desto leichter ist das Substrat vergärbar. Ein größerer Wert für  $V_{max}$  bedeutet ein höheres Biogasvolumen des Substrats.

Eine weitere Modifikation wurde notwendig, um die Vielzahl der organischen Verbindungen ebenso abzubilden wie die unterschiedlichen Arten der am Abbau beteiligten Mikroorganismen. Da die Michaelis-Menten-Kinetik, wie oben beschrieben, von einer „ein Substrat - ein Enzym“- Reaktion ausgeht, muss diese entsprechend auf eine „Substrat-Enzym-Gemisch“- Reaktion angepasst werden. Diese weitere Modifikation ist in Gleichung 3.8 dargestellt. Hierfür wurde ein Freiheitsgrad  $n$  in die Gleichung als Exponent eingeführt. Dieser beschreibt das Abbauverhalten. Ist der Exponent  $n = 1$  so entspricht das Abbauverhalten einer Michaelis-Menten-Kinetik, je größer der Exponent wird desto mehr nähert sich das Abbauverhalten einem sigmoidalen Verlauf ( $n = 4$ ) an.

Bei gleicher Zusammensetzung des Substrats und den beteiligten Mikroorganismen, z.B. gleiches Inokulum, kann  $n = 1$  gesetzt werden, da davon ausgegangen wird, dass sich die Gesamtheit der Verbindungen und Mikroorganismen in den Ansätzen nicht unterscheidet. Deshalb kann dieses vereinfacht als ein Substrat bzw. ein Mikroorganismus (Enzym) angesehen werden.

$$V = \frac{V_{max} * [t^n]}{t_h^n + [t^n]} \quad (3.8)$$

$V$	[l]	Biogasvolumen
$V_{max}$	[l]	maximales Biogasvolumen
$t_h$	[s]	Zeit bis zur Hälfte des maximalen Biogasvolumens
$t$	[s]	Versuchszeit
$n$	[-]	Formfaktor des Abbauverhaltens

### Bestimmung des integralen Gasgehalts

Der integrale Gasgehalt, auch als Gas-hold-up bezeichnet, gibt das Gasvolumen in einer begasten Flüssigkeitsäule an. Dieser kann als Absolutwert oder prozentual, auf das Flüssigkeitsvolumen bezogen, angegeben werden.

$$V_{int} = V_{bel} - V_{unbel} \quad (3.9)$$

$V_{int}$	[ml]	Integrales Gasvolumen
$V_{bel}$	[ml]	Volumen unbelüftete Röhre
$V_{unbel}$	[ml]	Volumen belüftete Röhre

$$GHU = \frac{V_{bel} * 100}{V_{unbel}} - 100 \quad (3.10)$$

$GHU$	[%]	Gas-hold-up
$V_{bel}$	[ml]	Volumen unbelüftete Röhre
$V_{unbel}$	[ml]	Volumen belüftete Röhre

### Bestimmung der Blasenverweilzeit

$$VWZ_{Blasen} = \frac{V_{bel} - V_{unbel}}{\dot{V}_{bel}} \quad (3.11)$$

$VWZ_{Blasen}$	[s]	Verweilzeit der Blasen
$V_{bel}$	[ml]	Volumen unbelüftete Röhre
$V_{unbel}$	[ml]	Volumen belüftete Röhre
$\dot{V}_{bel}$	[ml/s]	Volumenstrom der Belüftung

## 3.2 Versuchsanlagen

### 3.2.1 Versuchsaufbau zur Bestimmung der Gasbildung (GB<sub>21</sub>)

Angelehnt an das im Anhang 4 der Abfallablagungsverordnung vom 01.03.2001 beschriebene Verfahren zur Bestimmung des Gasbildungspotentials in 21 Tagen, kurz GB<sub>21</sub>, wurde ein Versuchsaufbau abgeleitet, um die für diese Arbeit notwendigen Versuche durchführen zu können. Im Gegensatz zu den Glasapparaturen die in der Verordnung beschrieben sind, handelte es sich bei dem im Versuchsaufbau verwendeten Glasröhren um kürzere Röhre bei gleichem Gesamtvolumen von 400 ml. Um die Pufferkapazität zu erhöhen wurden im Gegensatz zum Originalaufbau des GB<sub>21</sub> die Versuche mit 250 ml Inokulum durchgeführt. Als Abbruchkriterium für die Versuche wurde eine tägliche Biogasproduktion von 5 ml gewählt, sofern dies weniger als 1 % der Gesamtgasmenge entspricht.

### 3.2.2 Kontinuierliche Labortest

Die kontinuierlichen Labortest wurde in 201 Rührkesseln durchgeführt. Diese wurden über einen Temperiermantel auf  $36 \pm 0,2^\circ\text{C}$  geheizt. Das Temperiersystem besteht aus einem 60 l Ausgleichsgefäß mit einem 2,8 kW Heizstab, die Regelung der Temperatur wurde mit einem elektronischen Thermostaten der Frima Jumo realisiert. Die vier Reaktoren wurden in Reihe beheizt, zur Umwälzung dient eine Grundfoss Heizungspumpe.

In Abbildung 3.3 ist exemplarisch ein Reaktor dargestellt. Jeweils zwei Reaktoren dienten als Nullversuch, mit den anderen beiden wurden die Versuche durchgeführt. Der Fermenterteil war bei allen Reaktoren, bis auf die Einbauten zur Entnahme und Rückführung des belüfteten Teilstroms identisch. Die Fütterungsöffnung ist durch einen Gummistopfen verschlossen und wird nur zur Fütterung, Probenentnahme bzw. Bestimmung der Prozessparameter (pH-Wert, Redox-Potential, Temperatur) im Fermenter geöffnet. Der Biogasauslass ist zusätzlich, zur Sichtkontrolle der Gasproduktion, durch ein Gärröhrchen verschlossen. Die vier Reaktoren wurden über Getriebemotoren umgerührt, wobei zwei Reaktoren zu einer Rühreinheit verbunden waren, die Geschwindigkeitsregulierung wurde mit Hilfe von Frequenzumrichtern realisiert und blieb während der gesamten Versuchszeit konstant.

Die Reaktoren zur Durchführung der Belüftungsversuche wurden zusätzlich mit einer Belüftungseinrichtung ausgestattet. Diese bestand aus einer Glasröhre von 100 mm Durchmesser und 400 mm Höhe. Das Füllvolumen zur aeroben Behandlung wurde auf 3 l eingestellt. Die Belüftungsröhre ist mit dem Reaktor über eine Schlauchpumpe verbunden, zur Rückführung des belüfteten Materials dient eine Überlaufrohr. Die Schlauchpumpe wurde so eingestellt, dass das Volumen des Belüftungsrohrs einmal in 5 min ausgetauscht wurde. Der Volumenstrom der Belüftung wurde mit Rotametern eingestellt und variierte je nach Versuch, der tatsächliche Volumenstrom wurde mit einem Ritterzähler überprüft. Im Belüftungsrohr wurden kontinuierlich mit einer zeitlichen Auflösung von 10 s die Prozessparameter pH-Wert, Redox-Potential, Temperatur sowie der Sauerstoffgehalt mitgeloggt, um die Entwicklung der Parameter erfassen und etwaige Störungen anhand der Kurvenverläufe frühzeitig erkennen zu können. Die Datenaufnahme und Steuerung der Schlauchpumpen und Magnetventile zur Belüftung wurden mit dem Programm LabView umgesetzt.

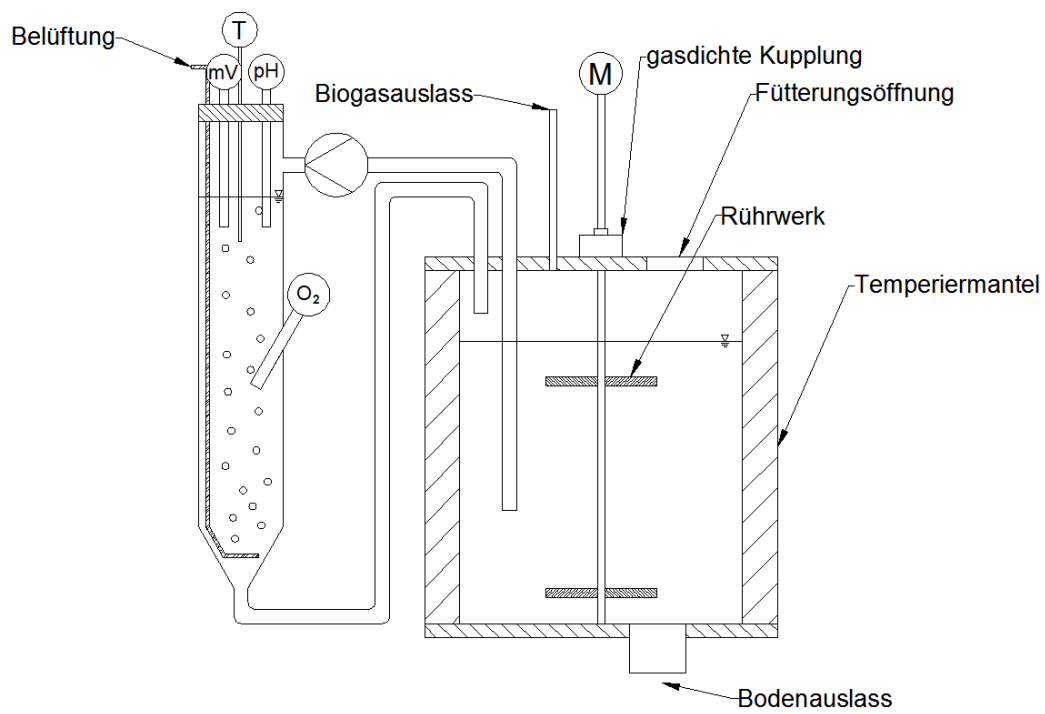


Abbildung 3.3: Skizze eines Reaktor der kontinuierlichen Anlage



# Kapitel 4

## Versuchsdurchführung

### 4.1 Versuche Modellsubstrat

Die Einzelsubstrate (Apfel, Kohl, Karotte, Kartoffel, Heu, Öl) wurden in Vorversuchen auf ihre Gasbildung hin untersucht. Das aus den Einzelsubstraten gemischte Modellsubstrat wurde genauer analysiert. Um möglichst viel anfermentierte schwer abbaubare Organik für die Versuche zum Einfluss eines Oxidationsmittels zu erhalten wurde die maximale Raumbelastung für die Batchversuche untersucht.

Tabelle 4.1: Versuchsvarianten im Batchansatz

Substrat	TS	oTS	GB <sub>21</sub>	Raumbelastung
Apfel	x	x	x	
Heu	x	x	x	
Karotte	x	x	x	
Kartoffel	x	x	x	
Kohl	x	x	x	
Öl	x	x	x	
Mischsubstrat	x	x	x	x

## 4.2 Versuchsvarianten zur Ermittlung der optimalen Raumbelastung für Gärtests

Die Bestimmung der optimalen Raumbelastung der Gärtests ist für die weiteren Versuche wichtig. Zum einen soll möglichst viel Biomasse nach der Vorvergärung für eine nachfolgende Behandlung zur Verfügung stehen, zum anderen kann es bei einer zu hohen Raumbelastung durch eine Versäuerung des Mediums zum Erliegen der Gasproduktion kommen und damit ein höherer Anteil an Organik in die nachfolgende Behandlungsstufe gelangen. Dies würde zu einer Verfälschung der Ergebnisse führen, da im normalen Betrieb nicht mit einer Versäuerung zu rechnen ist. In Tabelle 4.2 sind die Einwaage entsprechend der vorgegebenen Raumbelastung für ein 250 ml Ansatz aufgeführt, das Modellsubstrat hatte einen oTS-Gehalt von 16,76 %. Die Versuche wurden, bis auf die doppeltbestimmten Versuche ModBio 11, 12 und 16, im vierfachen Ansatz durchgeführt.

Tabelle 4.2: Einwaagen des Modellbioabfalls bei vorgegebenen Raumbelastungen

Raumbelastung [g/l]	Einwaage [g/l]	Einwaage für 250 ml	Probenbezeichnung
0	0	0	
3	17,90	4,47	ModBio 3
4	23,87	5,97	ModBio 4
5	29,83	7,46	ModBio 5
6	35,80	8,95	ModBio 6
7	41,77	10,44	ModBio 7
8	47,73	11,93	ModBio 8
9	53,70	13,42	ModBio 9
10	59,67	14,92	ModBio 10
11	65,63	16,41	ModBio 11
12	71,60	17,90	ModBio 12
13	77,57	19,40	ModBio 13
14	83,53	20,89	ModBio 14
15	89,50	22,37	ModBio 15
16	95,47	23,87	ModBio 16
17	101,43	25,36	ModBio 17

### 4.3 Versuchsvarianten Oxidationsmittel

Diese Versuche wurden mit Mischsubstrat durchgeführt. Nach einer Vorvergärung von 10 Tagen wurde der verbleibende Feststoff abfiltriert. Der Feststoff wurde entweder mit unterschiedlichen Konzentrationen an Wasserstoffperoxid behandelt oder unterschiedlich lange belüftet, um den Einfluss eines Oxidationsmittels untersuchen zu können. Alle Versuche wurden im Dreifachansatz durchgeführt.

Tabelle 4.3: Versuchsvarianten Einfluss eines Oxidationsmittels auf die anaerobe Abbaubarkeit

Substrat	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [%]	Luft [ <i>min</i> ]	GB <sub>21</sub>	Versuchsbezeichnung
Mischsubstrat	0,50	x	x	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -0,00%
Mischsubstrat	0,75	x	x	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -0,75%
Mischsubstrat	1,00	x	x	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -1,00%
Mischsubstrat	1,25	x	x	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -1,25%
Mischsubstrat	1,50	x	x	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -1,50%
Mischsubstrat	1,75	x	x	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -1,75%
Mischsubstrat	2,00	x	x	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -2,00%

### 4.4 Kontinuierliche Versuche

Die kontinuierlichen Versuche wurden nacheinander durchgeführt. Nach einer Einfahrphase des Reaktors wurden die unterschiedlichen Varianten eingestellt und so lange betrieben, bis sich ein konstanter Reaktorbetrieb für mindestens 5 Tage eingestellt hat. Die Reaktoren der Nullversuche wurden mit der gleichen Raumbelastung gefüttert und entsprechend den belüfteten Reaktoren beprobt. Die Belüftungsrohre wurden für 15 min gespült, was einem dreifachen Volumenwechsel entspricht, in Vorversuchen konnte gezeigt werden, dass es bei dem eingestellten Volumenstrom nur zu einer sehr geringen Rückvermischung kommt und sich ein pfpfenstromähnliches Verhalten einstellt. Nach der Belüftung wurde, bis auf den Versuch mit 30 min Intervallzeit, eine Pause von 15 min eingestellt, um zu verhindern, dass Sauerstoff in den Reaktor gelangt.

Tabelle 4.4: Versuchsvarianten der Untersuchungen im kontinuierlichen Betrieb

<b>Abschnitt</b>	Substrat	Intervalle [1/d]	Belüftungs- dauer [min]	Intervall- dauer [h]	Pausenzeit nach Belüftung [min]	Luftwechsel- rate [l/(l · h)]	Versuchs- bezeichnung
1	Bioabfall	Anfahrphase					
2	Bioabfall	4	30,0	6,0	15	50	Bel-04/30/15
3	Bioabfall	8	15,0	3,0	30	50	Bel-08/15/30
4	Bioabfall	8	15,0	3,0	120	50	Bel-08/15/120
5	Bioabfall	Wiederanfahrphase					
6	Bioabfall	8	0,0	0,5	0	0	Ube-48/00/00
7	Bioabfall	24	0,0	3,0	0	0	Ube-08/00/00
8	Bioabfall	24	5,0	1,0	15	50	Bel-24/05/15
9	Bioabfall	48	2,5	0,5	15	50	Bel-48/2,5/15
10	Bioabfall	48	5,0	0,5	15	50	Bel-48/05/15
11	Bioabfall	0	0,0	0,0	0	0	Ube-00/00/00

Die Beschriftung setzt sich aus dem Kürzel des Versuchs (Bel-: belüftete Versuche; Ube- Unbelüftete Versuche) gefolgt von der Anzahl der Intervalle, der Dauer der Belüftung und der anschließenden Pausenzeit, zum Beispiel bedeutet die Versuchsbezeichnung Bel-04/30/15: Versuch belüftet, 4 Intervalle pro Tag, 30 min Belüftung, 15 min Pause nach Belüftung.



# Kapitel 5

## Ergebnisse

### 5.1 Einleitung

Im folgenden Kapitel sind die Ergebnisse der Arbeit dargestellt. Die einzelnen in sich geschlossenen Teilversuche werden nacheinander ausgewertet und für sich kurz zusammengefasst. Am Ende des Kapitels werden die gesamten Ergebnisse der Arbeit zusammengefasst und anschließend im Kapitel 6 „Diskussion der Ergebnisse“ bewertet.

### 5.2 Gasbildungspotentiale der Einzelkomponenten

#### 5.2.1 Einleitung in die Versuchsreihe

Aufgrund jahreszeitlicher Schwankungen in der Zusammensetzung eignet sich Bioabfall nicht für langfristige Versuchsreihen. Aus diesem Grund wurde ein Modellbioabfall entwickelt, der sich aus handelsüblichen Materialien in gleichbleibender Qualität zusammenstellen lässt. Um die Materialien zu charakterisieren und einen Modellbioabfall mit der Charakteristik eines durchschnittlichen Bioabfalls zu entwickeln, wurden zunächst Gärversuche der Einzelsubstrate und des daraus entwickelten Modellbioabfalls durchgeführt. Für die Versuche wurde der Aufbau eines GB<sub>21</sub> verwendet, als Impfsubstrat wurde 4 Wochen ausgefauter Fermenterschlämml verwendet, der mit 5 g<sub>oTS</sub>/l des entsprechenden Substrates beaufschlagt wurde.

### 5.2.2 Auswertung der Versuchsreihe

Die eingesetzten Substrate wiesen die in Tabelle 5.1 ermittelten Trockensubstanz- (TS) und organische Trockensubstanzgehalte (oTS) auf. In Abbildung 5.1 sind die Mittelwerte der Gasbildungssummenkurven der unterschiedlichen Einzelsubstrate dargestellt. Zusätzlich ist die Kurve des daraus entwickelten Modellbioabfalls (ModBio) abgebildet.

Tabelle 5.1: TS und oTS-Gehalte der eingesetzten Substrate

Substrat	Gehalt an	
	TS [%]	oTS [%]
Apfel	12- 13	97- 99
Fett	100	99- 100
Karotte	9-15	92- 95
Kartoffel	15- 19	93- 95
Kohl	6-9	92- 95
Öl	100	100
Heu	86- 92	93- 94

Die Substrate Kartoffel, Karotte, Apfel und Kohl zeigen eine ungehemmte Gasproduktion über den gesamten Versuchszeitraum. Die Gasproduktion setzt ohne Verzögerung mit Beginn der Versuche ein und erreicht nach 25 bis 30 Tagen das maximal erzeugte Gasvolumen. Diese Substrate enthalten überwiegend leichtvergärbare Stoffgruppen, wie Zucker und Stärke. Die Kurve des Heuversuchs zeigt eine deutliche Verzögerung der Gasproduktion, was auf eher schwer abbaubare Bestandteile schließen lässt. Die Kurve des Versuchs mit Öl zeigt einen sigmoidalen Verlauf: Bis zum 15 Versuchstag ist kaum eine Gasproduktion zu erkennen, bis zum 50. Versuchstag steigt die Gasproduktionsrate an und fällt danach bis zum 70. Versuchstag auf Null ab. Dieser Verlauf ist typisch für eine Adaption der Mikroorganismen an ein neues Substrat. Zunächst müssen Exoenzyme gebildet werden, mit denen die Mikroorganismen in der Lage sind, hydrophobe Fetttröpfchen zu emulgieren und in die Zelle aufzunehmen. Der hohe Energiegehalt des Öls spiegelt sich in der Gesamtbiogasmenge be-



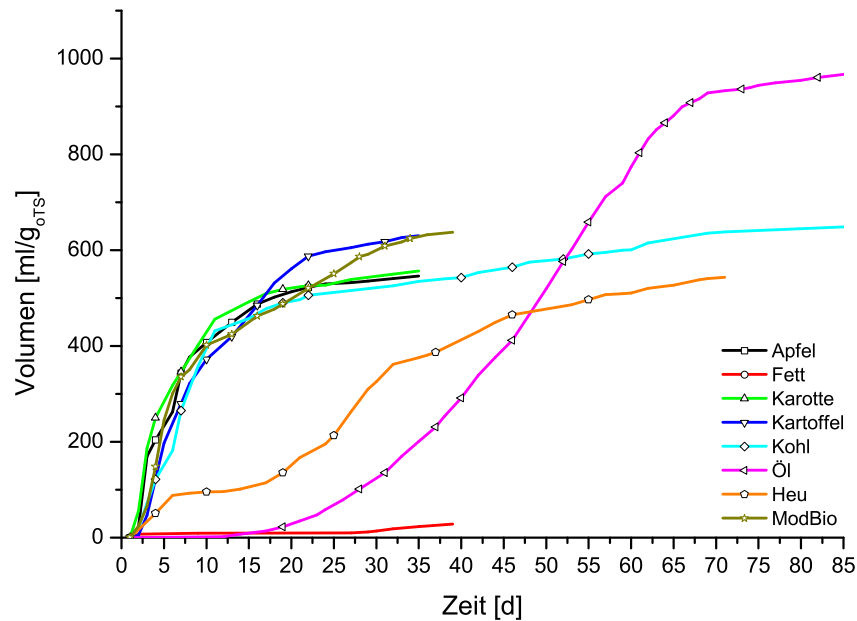


Abbildung 5.1: Gasbildungspotential der Einzelkomponenten

zogen auf die eingesetzte Masse an organischer Trockensubstanz ( $oTS$ ) wider. Fett hat eine ebenso große Energiedichte wie Öl, jedoch war das verwendete Pflanzenfett bei  $30^\circ C$  nicht flüssig, so dass es für die Mikroorganismen nur in sehr geringem Umfang möglich war das Fett umzusetzen. Die Kurve der Gasbildung des Modellbioabfalls welcher zu gleichen Teilen (bezogen auf den  $oTS$ -Anteil) aus den Einzelsubstraten gemischt wurde, zeigt in den ersten 21 Tagen einen ähnlichen Verlauf wie die Kurven der leichtabbaubaren Einzelsubstrate. Die Gesamtgasproduktion von circa  $550 l/g_{oTS}$  liegt in der für einen Bio- bzw. Marktabfälle erwarteten Größenordnung [FNR, 2006; Drapcho u. a., 2008; Fricke und Franke, 2001].

Anhand der Abbildung 5.1 fällt es schwer, einen Vergleich der Abbaugeschwindigkeit der leicht abbaubaren Substrate zu ziehen. Deshalb wurde ein sigmoidaler Kurvenfit auf Grundlage einer modifizierten Michaelis-Menten-Kinetik (siehe Kapitel 3.1.3 „Kinetische Auswertung“) durchgeführt. In Abbildung 5.2 ist grafisch sehr gut die Übereinstimmung der gefitteten Kurven mit den Messergebnissen zu erkennen. In Tabelle 5.2 sind die ermittelten Parameter dargestellt. Es wurden die Substrate in aufsteigender Reihe ihres  $t_h$ -Wertes auf-

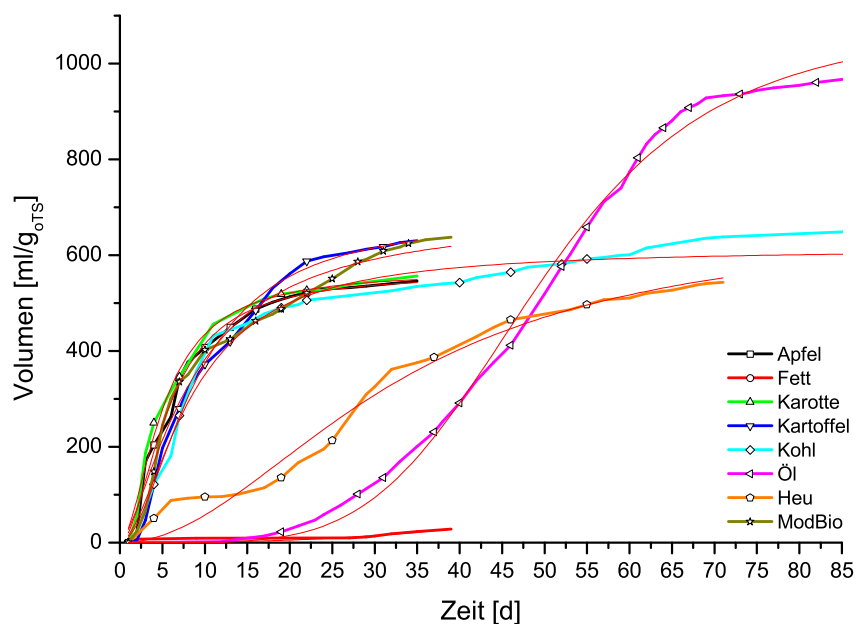


Abbildung 5.2: Auswertung des Gasbildungsverlaufs mit Hilfe des kinetischen Modells

geführt. Der  $t_h$ -Wert ist ein Maß für die Abbaugeschwindigkeit und steht für die Versuchszeit bis zum Erreichen von 50 % des Gasertrags. Anhand des  $t_h$ -Wertes lässt sich keine Aussage über die absolut gebildete Gasmenge treffen sondern lediglich über die Geschwindigkeit. Die Einordnung der Substrat anhand ihrer Abbaugeschwindigkeit aus diesem Versuchsaufbau entspricht den Literaturwerten (vergleiche 2.3 „Vorkommen, Abbaubarkeit und Gaserträge ausgewählter organischer Substanzen“ auf Seite 11). So wird bei einem Gärtest mit Karotten die halbmaximale Gasmenge bereits nach fünf Tagen erreicht, wohingegen bei den Versuchen mit Öl 49 Tage vergehen, bis die Hälfte des maximalen Gasertrags erreicht wird, bei Heu sind es 32 Tage. Daraus lässt sich ableiten, dass bei einem Standard GB<sub>21</sub> nicht einmal die Hälfte des in schwer abbaubaren Substraten wie Heu und Öl enthaltenen Gasertrags erfasst wird. Der Exponent  $n$  lässt eine Aussage über den Verlauf der Gasproduktion zu. Die Gasproduktion entspricht einer ungehemmten Reaktionskinetik wenn  $n = 1$  ist und nähert sich mit zunehmenden Wert einem sigmoidalen Verlauf an. Ab  $n = 4$  kann von einem sigmoidalen Verlauf gesprochen werden (siehe Kapitel 3.1.3

Tabelle 5.2: Parameter des kinetischen Modells zur Auswertung der Gasbildungsergebnisse

Substrat	$t_h$	$V_{max}$	n	$R^2$
Karotte	5	568	1,8	0,99
Apfel	6,72	638	1,1	0,99
Kohl	8,5	643	1,7	0,98
ModBio	8,5	682	1,5	0,98
Kartoffeln	9,0	680	1,9	0,99
Heu	32	666	2	0,99
Öl	49	1080	4,7	0,99

„Kinetische Auswertung“). Der Korrelationskoeffizient liegt bei allen Versuchen über 0,98.

### 5.2.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Bestimmung des Gasbildungspotentials der unterschiedlichen Substrate bestätigt die aus der Literatur bekannten Werte. Den höchsten Gasertrag liefert Öl mit circa 1000 ml/ $g_{oTS}$ , wobei die Zeit bis zum Erreichen des maximalen Gasvolumens mit 85 Tagen sehr groß ist und von dem standardisierten Gärtest GB<sub>21</sub> nicht erfasst wird. Fett hat eine ebenso hohe Energiedichte wie Öl, weshalb ein ähnlich hoher Gasertrag zu erwarten gewesen wäre. In den Gärtests wurde jedoch keine signifikante Gasproduktion festgestellt, was daran lag, dass bei der Prozesstemperatur von circa 30 °C das verwendete Fett fest und so für den mikrobiellen Abbau nahezu inert war. Die Gasbildung von Kartoffel und Kohl unterschieden sich in der produzierten Gasmenge und ihrer Abbaugeschwindigkeit nicht signifikant von einander. Heu hat eine ähnlich hohe Gasproduktion wie Kartoffel und Kohl, jedoch ist die Abbaugeschwindigkeit aufgrund der enthaltenden schwerer abbaubaren Komponenten langsamer.

## 5.3 Vergleich einer fett- bzw. ölhaltigen Lipidfraktion

### 5.3.1 Einleitung in die Versuchsreihe

Fett und Öl besitzen eine ähnlich hohe Energiedichte, weshalb eine annähernd gleiche Gasproduktion zu erwarten ist. In Vorversuchen mit den Einzelsubstraten wurde ermittelt, dass das eingesetzte Fett nahezu inert gegenüber einem mikrobiellen Abbau bei 30 °C ist. Ob dies auch für Mischsubstrate gilt, sollte in dieser Versuchsreihe geklärt werden. Dazu wurden GB-Versuche durchgeführt, in welchen Modellbioabfall mit einer fetthaltigen bzw. einer ölhaltigen Lipidfraktion untersucht wurden. Die Raumbelastung betrug 6 g<sub>oTS</sub>/l bzw. 7 g<sub>oTS</sub>/l, als Impfsubstrat diente ausgefauter Fermenteroutput.

### 5.3.2 Auswertung der Versuchsreihe

In Abbildung 5.3 sind für zwei unterschiedliche Raumbelastungen (XXX-6 für 6 g<sub>oTS</sub>/l bzw. XXX-7 für 7 g<sub>oTS</sub>/l) die Biogassummenkurven aufgetragen. Die Kurven ModBioF-6 und ModBioF-7 stellen Modellbioabfallproben dar, in welchen die Lipidfraktionen durch Fett gebildet wurden, wohingegen bei den Proben ModBio-6 und ModBio-7 dieser Anteil durch Öl gebildet wurde. In den ersten 5 Tagen steigen alle Kurven gleich stark an, zwischen Tag 5 und Tag 15 bzw. Tag 25 produzieren die Versuche mit Öl etwas weniger Gas als die Vergleichsansätze mit Fett. Fünf Tage später ab Tag 20 bzw. Tag 30 stagniert die Gasproduktion der Proben ModBioF-6/7, wohingegen die Proben mit Öl weiter Gas produzieren. Die Proben mit Fettanteil produzieren circa 500 ml/g<sub>oTS</sub>, die ölhaltigen hingegen 600 ml/g<sub>oTS</sub>.

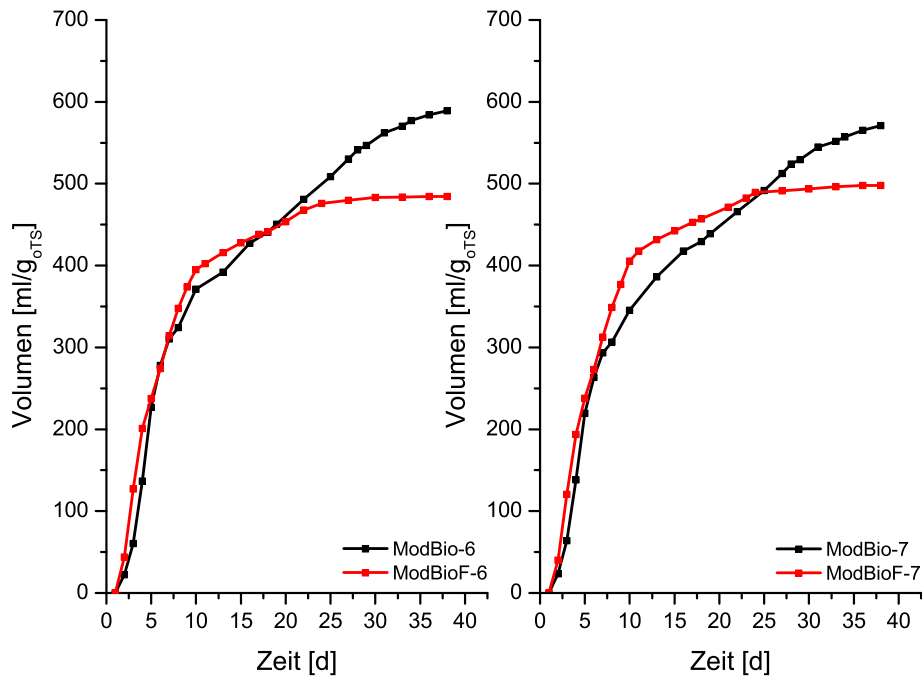


Abbildung 5.3: Vergleich des Einflusses von Öl bzw. Fett auf die Biogasausbeute im Modellbioabfall

### 5.3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Untersuchungen der Modellbioabfallproben mit einer fett- bzw. ölhaltigen Lipidfraktion zeigten deutliche Unterschiede in ihrem Biogaspotential bezogen auf die eingesetzte oTS-Menge. Während die Proben mit Fett lediglich 500 ml/g<sub>oTS</sub> produzierten, war der Gasertrag mit rund 600 ml/g<sub>oTS</sub> etwa 20% höher. Dies entspricht dem erwarteten Gasmehrertrag durch die Umwandlung von 1 g<sub>oTS,Öl</sub>/l mit einem Gaspotential von 1000 ml/g<sub>oTS,Öl</sub> im Gegensatz zu dem sich inert verhaltendem, Fettanteil von ebenfalls 1 g<sub>oTS,Fett</sub>/l. Damit wurde die Annahme bestätigt, dass sich Fett auch in Mischsubstraten, bei mesophiler Fermentation, nahezu inert verhält und sich als Lipidfraktion in Modellsubstraten nicht eignet.

## 5.4 Vergleich der Gasbildung des Modellbioabfalls mit den addierten Gaserträgen der Einzelsubstrate

### 5.4.1 Einleitung in die Versuchsreihe

In dieser Versuchsreihe sollte untersucht werden, inwieweit sich die Gasbildung und deren Verlauf von einem theoretisch errechneten und dem eingesetzten Modellbioabfall unterscheidet. Dazu wurde die Gasbildung der Einzelsubstrate, entsprechend ihren Anteilen im Modellbioabfall, addiert und zusammen mit der Gasbildung des Modellbioabfalls, welcher aus den entsprechenden Komponenten zusammengesetzt wurde, in einer Grafik gegenübergestellt. Dies sollte Aufschlüsse über die Abbaugeschwindigkeit von Mischsubstraten gegenüber ihren Komponenten geben.

### 5.4.2 Auswertung der Versuchsreihe

In Abbildung 5.4 sind die Verläufe der Gasbildung des Modellbioabfalls (Mod-Bio) und der addierten Summenkurven der Einzelsubstrate (theor. ModBio) dargestellt. Der Modellbioabfall besteht zu gleichen Teilen aus allen sechs Einzelsubstraten. Für den Vergleich der Abbaugeschwindigkeiten wurden die Biogassummenkurven der Einzelsubstrate zunächst durch sechs dividiert und anschließend addiert. Diese Gegenüberstellung soll verdeutlichen, wie die Mikroorganismen, durch Adaption an unterschiedliche, gut abbaubare Substanzen und das Nutzen der leichtabbaubaren Substanzen zum Wachstum, Gemische aus diversen Kohlenstoffquellen schneller abbauen als die beinhalteten Einzelkomponenten nacheinander.

Der Freiheitsgrad  $n$  in der Gleichung wurde auf 1 festgelegt, da es sich theoretisch um das gleiche Substrat handelt.

Der Unterschied in der Abbaugeschwindigkeit ist darauf zurückzuführen, dass den Mikroorganismen beim Modellbioabfall die leicht abbaubaren Substanzen zum Wachstum zur Verfügung standen. Mit Hilfe dieser Energiequellen konnten sie wachsen und bei deren Abnahme sich auf neue Substratquellen einstellen, wohingegen beim Abbau der schwer vergärbaren Einzelkomponen-

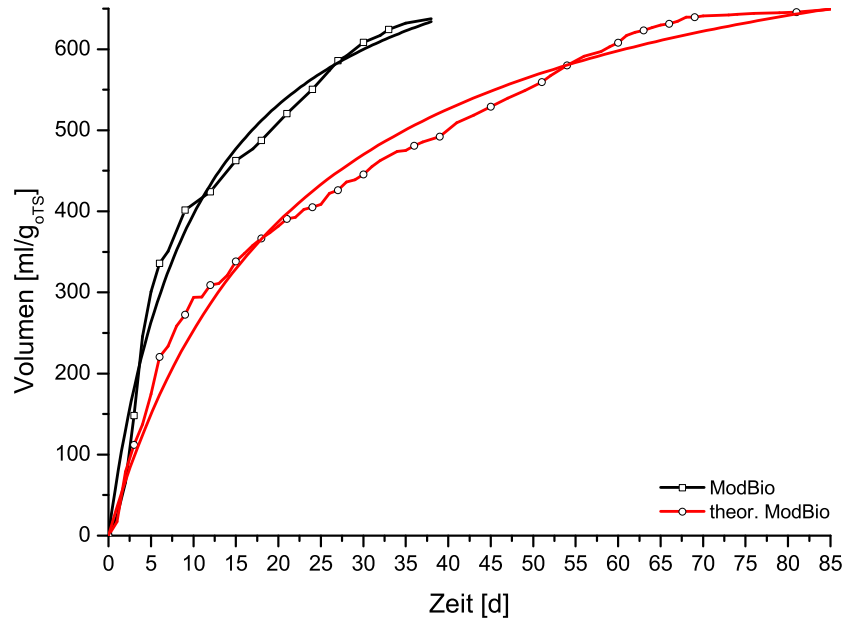


Abbildung 5.4: Gegenüberstellung der Gasbildungssummenkurven des Modellbioabfalls (ModBio) mit addierten Einzelsubstratsummenkurven (theor. ModBio)

ten den Mikroorganismen keine Energie aus den leichtabbaubaren Substanzen zur Verfügung stand. Ein Vergleich der  $t_h$ -Werte zeigt, dass beim Modellbioabfall das halbmaximale Gasvolumen bereits nach 11 Tagen erreicht wurden, wohingegen das halbmaximale Gasvolumen der addierten Summenkurven erst nach gut 22 Tagen erreicht wurde. Dies macht deutlich wie sehr die Zusammensetzung des Substrat die Abbaugeschwindigkeit insgesamt beeinflusst. Bei überwiegend leicht abbaubaren Substanzen sind die Mikroorganismen in der

Tabelle 5.3: Parameter des kinetischen Modells für Modellbioabfall und addierte Einzelsubstratsummenkurven

Substrat	k	$V_{max}$	n	$R^2$
ModBio	10,4	806	1	0,98
theor. ModBio	22,4	821	1	0,98

Lage, schnell zu Wachsen und sich an schwerer abbaubare Bestandteile anpassen.

### 5.4.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Untersuchungen zeigen, dass der entwickelte Modellbioabfall das Verhalten eines durchschnittlichen Bioabfalls wiedergibt. Die Aufsummierung der Gasproduktion der Einzelsubstrate führte zu der gleichen Gasproduktion bezogen auf den oTS-Gehalt wie die Modellbioabfallprobe. Die Zeit, die bis zum Erreichen der maximalen Gasproduktion vergeht, ist in der Modellbioabfallprobe wesentlich kürzer im Vergleich zu den aufsummierten Gaserträgen der Einzelsubstrate. Dies lässt sich durch die Nutzung von leichtabbaubaren Substanzen zum Wachstum und Adaption an mittel- und schwerabbaubare Substanzen im Modellbioabfall erklären. Die Kurve der aufsummierten Gaserträge setzt sich aus den Gasbildungskurven der Vergärungsversuche der reinen Fraktionen zusammen. In den Versuchen mit schwerabbaubaren Substraten standen ausschließlich diese den Mikroorganismen für ihr Wachstum und die Adaption auf das entsprechende Substrat zur Verfügung, weshalb die Abbaugeschwindigkeit wesentlich geringer war. Daraus lässt sich ableiten, dass eine ausschließliche Untersuchung der Einzelfractionen zwar keine Aussage darüber zulässt, wie schnell ein Abbau der Mischung abläuft, jedoch darüber, mit welchem Gesamtgasertrag zu rechnen ist.

## 5.5 Bestimmung der optimalen Raumbelastung für den Gärtest

### 5.5.1 Einleitung in die Versuchsreihe

Der Einfluss unterschiedlicher Raumbelastungen auf die Gasproduktion wurde in einer Versuchsreihe untersucht, deren Ergebnisse in Abbildung 5.5 dargestellt sind. Diese Versuche dienten dazu herauszufinden, bei welcher maximalen Raumbelastung eine ungehemmte Gasproduktion abläuft und ab welcher Raumbelastung mit einer Versäuerungsphase zu rechnen ist. Eine möglichst hohe Belastung der Gärtests war wichtig, um nach einer Vorvergärung für



nachfolgende Behandlungsschritte möglichst viele mittel- und schwerabbaubare Verbindungen vorzufinden. Alle Versuche wurden mit dem Modellbioabfall, welcher Fett enthielt, durchgeführt. Die Proben sind nach dem verwendeten Substrat, Modellbioabfall mit Fett und der Raumbelastung bezeichnet.

### 5.5.2 Auswertung der Versuchsreihe

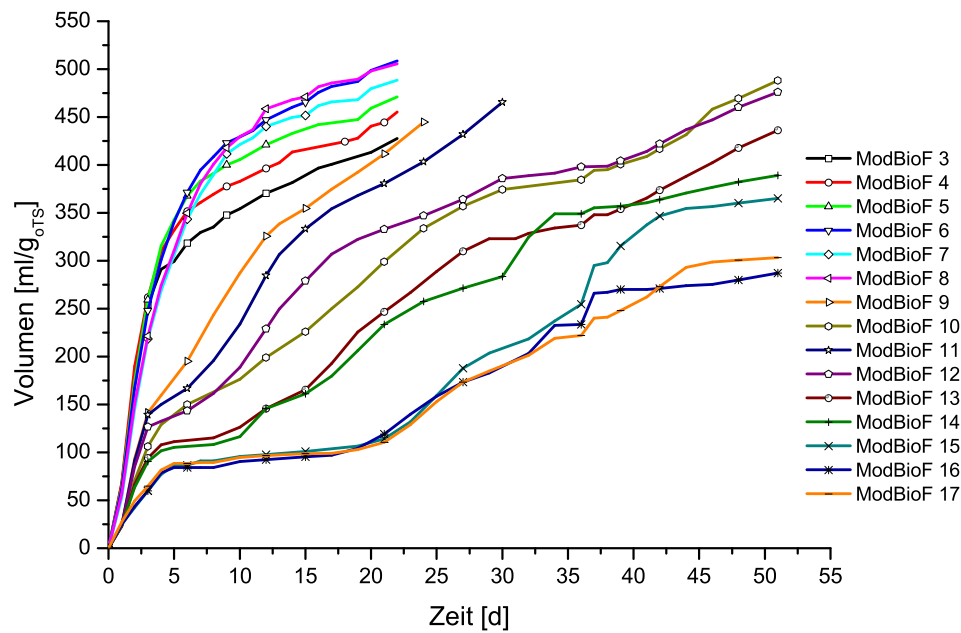


Abbildung 5.5: Bestimmung der maximalen Raumbelastung für die Gärtests. Die Nummerierung der Proben entspricht der Raumbelastung in  $g_{oTS}/l$

Dargestellt sind in Abbildung 5.5 die Mittelwerte der Versuche. Es ist zu erkennen, dass die Kurve mit der geringsten Raumbelastung von  $3 g_{oTS}/l$  (ModBioF-3) in den ersten drei Tagen eine sehr starke Gasproduktion aufweist und nach 22 Tagen eine Gasproduktion von  $450 \text{ ml}/g_{oTS}$  erreicht. Zunächst steigt mit einer Erhöhung der Raumbelastung die Gasproduktion pro  $g_{oTS}$  an und erreicht bei einer Raumbelastung zwischen  $7 g_{oTS}/l$  und  $8 g_{oTS}/l$  ein Maximum von  $500 \text{ ml}/g_{oTS}$ . Der geringere Gasertrag pro  $g_{oTS}$ , bei den schwächer belasteten Versuchen, kann darauf zurückgeführt werden, dass zunächst die Flüssigphase mit Biogas, insbesondere Kohlenstoffdioxid, gestättigt werden muss, bevor das

entstehende Biogas aus der Suspension austreten kann. Dieses Volumen ist bei allen Versuchen annähernd gleich groß und fehlt in der Gesamtgasproduktion. Jedoch produzieren die Versuche mit einer höheren Raumbelastung absolut mehr Gas, so dass prozentual der Gesamtgasertrag weniger beeinflusst wird und sich deshalb bei den Versuchen mit einer höheren Raumbelastung nicht so stark auswirkt. Weiter ist zu erkennen, dass zwischen einer Raumbelastung von  $3\text{ g}_{oTS}/\text{l}$  und  $8\text{ g}_{oTS}/\text{l}$  keine Versäuerung und Inhibierung der Gasproduktion auftritt, da die Gasproduktion sofort einsetzt und stetig ansteigt. Mit einer weiteren Zunahme der Raumbelastung sinkt der maximale Gasertrag pro  $\text{g}_{oTS}$ . Die Kurven der Versuche mit  $9\text{ g}_{oTS}/\text{l}$  bis  $17\text{ g}_{oTS}/\text{l}$  weisen in den ersten Tagen eine geringere Steigung auf, wobei die Kurven, die einer höheren Raumbelastung entsprechen, einen zunehmend flacheren Kurvenverlauf aufweisen. Dies lässt den Schluss zu, dass es ab einer Raumbelastung von  $9\text{ g}_{oTS}/\text{l}$  zu einer Versäuerung und damit zu einer Inhibierung des Prozesses in den ersten Tagen kommt. Die Kurven der Versuche mit  $9\text{ g}_{oTS}/\text{l}$  bis  $13\text{ g}_{oTS}/\text{l}$  erreichen nach ungefähr der doppelten Versuchszeit die Gasproduktion der gering belasteten Versuche mit Raumbelastungen zwischen  $3\text{ g}_{oTS}/\text{l}$  und  $8\text{ g}_{oTS}/\text{l}$ . Die hochbelasteten Versuche zwischen  $14\text{ g}_{oTS}/\text{l}$  und  $17\text{ g}_{oTS}/\text{l}$  erreichen diese Gasproduktion nicht und kommen auf eine Gasproduktion zwischen  $250\text{ ml}/\text{g}_{oTS}$  und  $350\text{ ml}/\text{g}_{oTS}$ .

### 5.5.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Mit Hilfe dieser Untersuchungen sollte die optimale Raumbelastung für die anschließenden Untersuchungen des Einflusses unterschiedlicher Oxidationsmittel auf die anaerobe Verfügbarkeit untersucht werden. Um eine Versäuerung der Versuche durch eine zu hohe Raumbelastung zu vermeiden, gleichzeitig aber möglichst viel Material für die anschließende Behandlung bereit zu stellen, wurde eine Raumbelastung von  $5\text{ g}_{oTS}/\text{l}$  gewählt. Ab einer Raumbelastung von  $9\text{ g}_{oTS}/\text{l}$  versäuerten die Ansätze und wurden in ihrer Gasproduktion gestört. Da alle Gärversuche mit Fermenterschlämme als Impfsubstrat durchgeführt wurden, mussten Schwankungen in der Pufferkapazität des Impfsubstrats in den folgenden Versuchen berücksichtigt werden, weshalb eine geringere als die maximal mögliche Raumbelastung von  $8\text{ g}_{oTS}/\text{l}$  gewählt wurde.

## 5.6 Einfluss von Wasserstoffperoxid auf die Gasbildung

### 5.6.1 Einleitung in die Versuchsreihe

Für die Versuche zur Überprüfung des Einflusses von Wasserstoffperoxid auf die Vergärbarkeit wurden Modellbioabfallproben vorfermentiert und anschließend mit Wasserstoffperoxid behandelt. Die Proben mit einer Raumbelastung von  $5\text{ g}_{oTS}/\text{l}$  wurden für 10 Tage vergoren. Dieses Material wurde filtriert und der Rückstand mit unterschiedlichen Mengen an Wasserstoffperoxid behandelt, für eine Stunde inkubiert und anschließend mit dem Filtrat angeimpft. Die Versuchsbezeichnung gibt die Wasserstoffperoxidzugabe in Prozent des zugegebenen 35 %igen Wasserstoffperoxids an.

### 5.6.2 Auswertung der Versuchsreihe

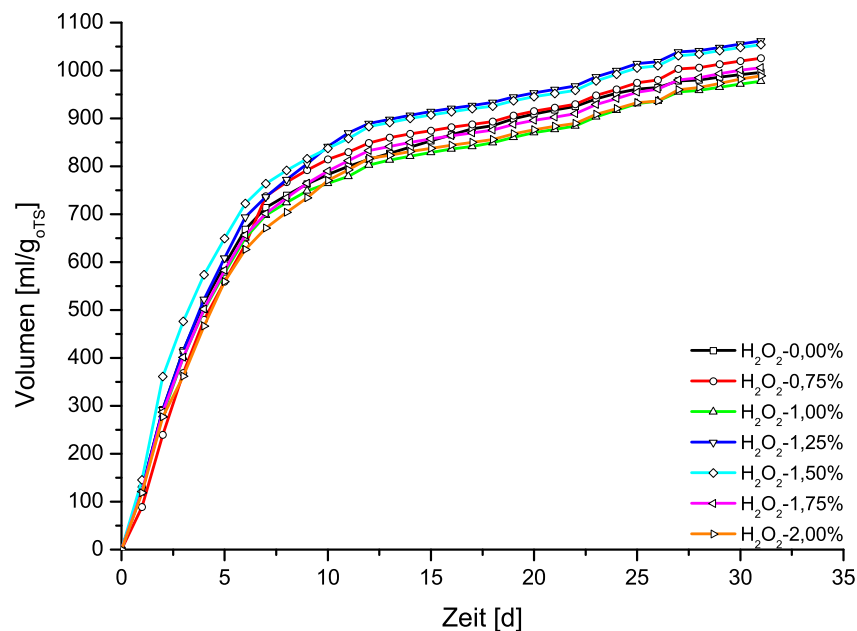


Abbildung 5.6: Gasbildungssummenkurven der Gärrestbehandlung mit Wasserstoffperoxid

In Abbildung 5.6 sind die Mittelwerte der Gasbildungsverläufe der untersuchten Wasserstoffperoxidbehandlungen aufgetragen. Alle untersuchten Proben mit Wasserstoffperoxid wiesen den gleichen Verlauf auf wie die Nullproben. Auch im Gesamtgasertrag ist kein signifikanter Unterschied zu der unbehandelten Probe  $H_2O_2$ -0,00 % zu erkennen. Nach Tag 10 wurden die Proben wie zuvor beschrieben mit Wasserstoffperoxid behandelt. In der Summenkurve ist kein Unterschied in den Verläufen nach der Zugabe zu erkennen. Deshalb wurden in Abbildung 5.7 die Biogassummenkurven auf den 10. Versuchstag normiert, um die Veränderung in der Biogasproduktion deutlicher hervorzuheben. Es ist zu erkennen, dass die Kurve des unbehandelten Versuchs nach der Behandlung mit Wasserstoffperoxid eine deutlich geringere Steigung aufweist als die Kurven der behandelten Proben. Probe  $H_2O_2$ -1,25 % hat nach der Behandlung den größten Zuwachs in der Gasproduktion, wohingegen sowohl die Proben mit einer geringeren als auch höheren Konzentration zwar mehr Gas als die Nullprobe lieferten jedoch weniger als Proben mit 1,25 % Wasserstoffperoxid. Die Zunahme der Gasproduktion hält jedoch nur für etwa zwei Tag nach Zugabe an und flacht danach stärker ab als die Nullprobe. Erst nach etwa acht Tagen nach Zugabe gleichen sich die Gasproduktionen der unbehandelten und behandelten Proben wieder an. Nach etwa 15 Tagen ist kein signifikanter Unterschied in der Gasproduktion aller Proben zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass durch die Behandlung mit Wasserstoffperoxid zwar kurzfristig eine Zunahme der Gasproduktion erreicht werden kann, sich der Gesamtgasertrag jedoch nicht ändert.

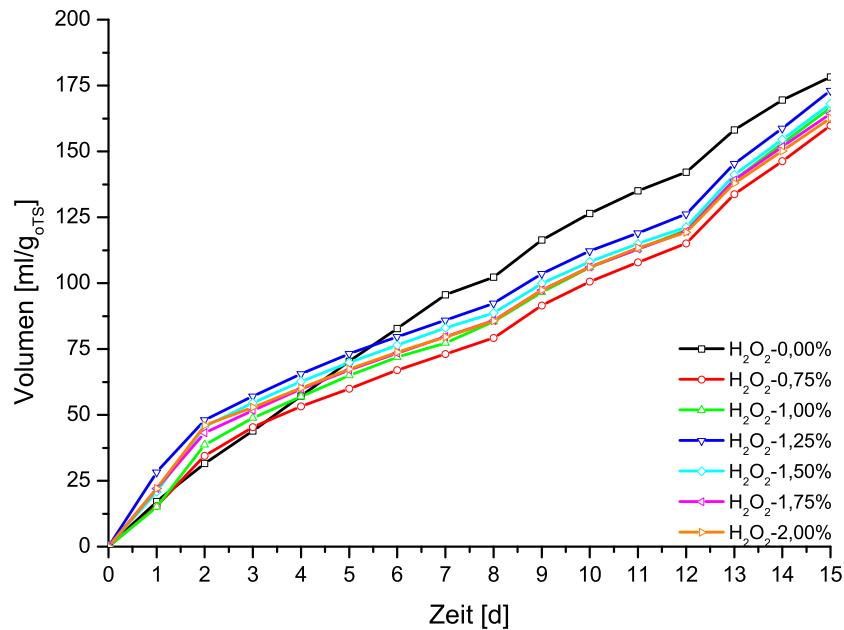


Abbildung 5.7: Gasbildungssummenkurven normiert auf den 10. Versuchstag

### 5.6.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Behandlung mit unterschiedlichen Wasserstoffperoxidkonzentrationen zeigt für eine kurze Zeit, etwa zwei Tage, eine Zunahme der Gasproduktion. Dieser Anstieg wird jedoch durch eine stärkere Abnahme der Gasproduktion in den folgenden Tagen aufgewogen, so dass es insgesamt zu keiner Erhöhung des Gasertrags kommt.

## 5.7 Untersuchung der Einwirkdauer von Sauerstoff auf die Gasproduktion

### 5.7.1 Einleitung in die Versuchsreihe

Sauerstoff ist für obligat anaerobe Mikroorganismen toxisch (vergleiche Kapitel 2.2.7 „Sauerstoff“). Angaben über die Einwirkdauer und den Einfluss eines Sauerstoffeintrags auf die anschließende Gasbildung fehlen jedoch in der Literatur. Deshalb wurden Versuche durchgeführt, um den Einfluss der Be-

handlungsdauer auf die Biogasproduktion zu untersuchen. Dazu wurde frisches unausgegorenes Fermenteroutputmaterial unterschiedlich lange belüftet. Die Versuche wurden bei 36facher Luftwechselrate durchgeführt, um über den gesamten Versuchszeitraum aerobe Bedingungen sicherzustellen. Die Nullprobe wurde nicht belüftet und direkt vom Fermenteroutputmaterial entnommen und dessen Gasbildungspotential bestimmt. Alle Gäransätze wurden mit Modellbioabfall und 5 g<sub>oTS</sub>/l angesetzt. Die Versuchsvarianten wurden entsprechend ihrer Belüftungsdauer bezeichnet, die Zahl hinter Bel.- gibt die Belüftungszeit in Minuten an.

### 5.7.2 Auswertung der Versuchsreihe

In Abbildung 5.8 sind die Ergebnisse der Versuche zum Einfluss der Einwirkdauer von Sauerstoff auf eine nachfolgende Vergärung dargestellt. Die Kurve des unbelüfteten Versuchs (Bel.-0) verläuft typisch für einen ungehemmten Gärtest. In den ersten Tagen kommt es zu einem schnellen Anstieg der Gasproduktion, welcher sich mit zunehmender Versuchsdauer abflacht. Die kurzzeitig belüfteten Versuche Bel.-5 bis Bel.-60 haben einen ähnlichen Verlauf zunächst steigen deren Gasbildungen steil an und flachen im Versuchsverlauf ab. Es ist zu erkennen, dass die belüfteten Versuche stets eine geringere Gasbildung haben als der Vergleichsansatz des unbelüfteten Versuchs. Ab einer Belüftungsdauer von über 60 Minuten kommt es zu einer Verzögerung der Gasproduktion, dies wird durch die Kurven der Versuche mit höheren Belüftungszeiten deutlich. Je länger die Proben belüftet werden desto ausgeprägter ist die lag-Phase am Anfang. Die Versuche Bel.-120, Bel.-180 und Bel.-240 weisen eine negative Gasproduktion in den ersten Versuchstagen auf. Im weiteren Versuchsverlauf steigt die Gasproduktion der länger belüfteten Versuche stark an und erreicht nach circa 35 Tagen eine ähnlich hohe Gasproduktion wie die kurzzeitig belüfteten Versuche. Alle belüfteten Versuche bleiben jedoch um circa 100 ml unter der Gasproduktion des unbelüfteten Versuchs und weisen innerhalb der belüfteten Gruppe keinen signifikanten Unterschied auf. Da auch die kurzzeitig belüfteten Versuche, zum Beispiel Bel.-5 und Bel.-15, diese verminderte Gasproduktion aufweisen, kann ein Abbau der Organik als Grund hierfür ausgeschlossen werden. Vielmehr dürfte das Austreiben des gelösten Kohlenstoffdioxids aus der Fermenterflüssigkeit der Grund für diese Abnahme

sein. Durch das Belüften wird das Kohlenstoffdioxid mit seiner hohen Löslichkeit aus der Flüssigkeit ausgetrieben, wohingegen nur geringe Mengen an Sauerstoff im Wasser gelöst werden. Nach Beenden der Belüftung enthält die behandelte Flüssigkeit weniger Kohlenstoffdioxid als maximal löslich ist. Bei der anschließenden Vergärung löst sich ein Teil des entstehenden Biogases, vornehmlich Kohlenstoffdioxid, im Wasser und trägt so nicht mehr zur erfassbaren Gasbildung bei. Je länger belüftet wird, desto mehr Kohlenstoffdioxid kann bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes ausgetrieben werden und muss sich anschließend wieder lösen. Da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, ist der Austrag an Kohlenstoffdioxid am Anfang wesentlich höher als am Ende der Belüftung aufgrund der Abnahme der gelösten Kohlenstoffdioxidmenge.

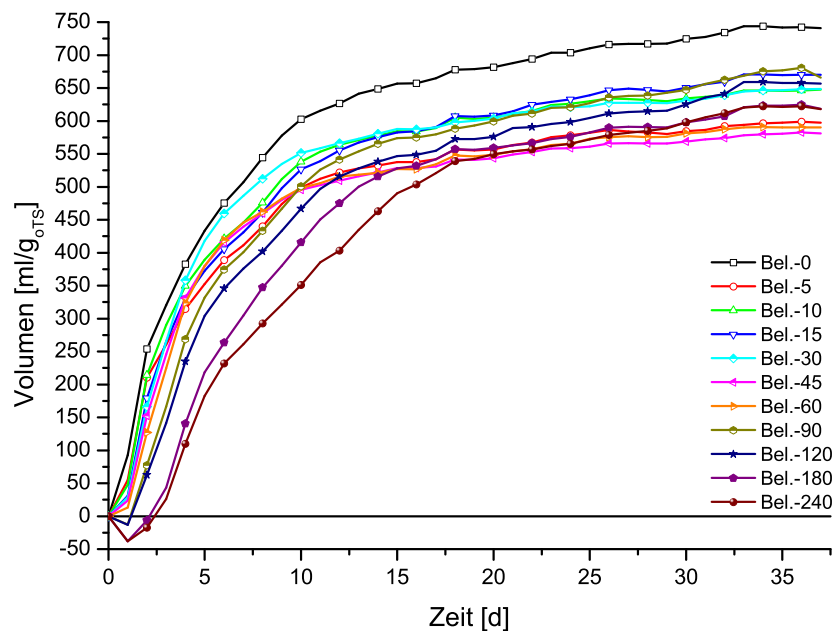


Abbildung 5.8: Einfluss der Sauerstoffbehandlungsdauer auf die Gasproduktion

### 5.7.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Versuche zum Einfluss der Einwirkdauer von Sauerstoff auf den anschließenden Biogasprozess zeigen eine nur geringe Beeinflussung der Mikroorganismen bei geringen Belüftungszeiten bis zu einer Stunde. Bei längeren Belüf-

tungszeiten kommt es zu erheblichen Verzögerungen im Abbau der Organik und somit zu einer verminderten Biogasproduktion. Diese Ergebnisse zeigen, dass eine kurzzeitige Belüftung des Fermenterinhalt selbst auf die obligat anaeroben Mikroorganismen keinen Einfluss hat. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die obligat anaeroben Mikroorganismen nicht vereinzelt in der Flüssigkeit wachsen, sondern sich in Flocken und Verbänden mit fakultativ anaeroben Mikroorganismen befinden, die den Sauerstoff verbrauchen bevor er für die obligat anaeroben Mikroorganismen schädlich wird. Wie in Kapitel 2.2.7 „Sauerstoff“ beschrieben, wirkt Sauerstoff nicht unmittelbar auf Mikroorganismen toxisch sondern vielmehr Stoffwechselzwischenprodukte, wie Wasserstoffperoxid und Sauerstoffradikale. Da diese ihre Wirkung nur einmal an einem anderen Molekül entfalten können, bedarf es einer längeren Einwirkzeit des Sauerstoffs, um die Mikroorganismen irreparabel zu schädigen und ein Absterben der Mikroorganismen zu bewirken.

## **5.8 Einfluss der Luftwechselrate auf den Gasaustrag**

### **5.8.1 Einleitung in die Versuchsreihe**

Ziel dieser Versuchsreihe war die Bestimmung des Einflusses der Luftwechselrate auf den Kohlenstoffdioxid- und Methanaustrag aus dem Fermenteroutputmaterial. Dazu wurden pro Versuch jeweils drei Liter frisches Fermenteroutputmaterial mit unterschiedlichen Luftwechselraten belüftet und der Abluftstrom analysiert. Die Varianten sind nach dem Volumenstrom in l/min bezeichnet.

### **5.8.2 Auswertung der Versuchsreihe**

#### **Kohlenstoffdioxidaustrag**

In Abbildung 5.9 ist der Verlauf der Kohlenstoffdioxidkonzentration in Abhängigkeit des Volumenstroms dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass mit zunehmender Luftwechselrate die Anfangskonzentration stark ansteigt. Während die geringste Belüftung von 0,24 l/min eine Anfangskonzentration von circa 6 % aufweist, wurde in dem Anfangsablufstrom der höchsten Belüftungsrate



eine Kohlenstoffdioxidkonzentration von 15 % gemessen. Auch der Kurvenverlauf unterscheidet sich bei den untersuchten Volumenströmen deutlich, so geht mit deren Erhöhung eine steilere Abnahme der Kohlenstoffdioxidkonzentration einher. Die beiden höchsten Volumenströme erreichen ihre minimale Kohlenstoffdioxidkonzentration von 1 % bereits nach 30 Minuten, wohingegen diese Konzentration bei einem Volumenstrom von 0,9 l/min erst nach 50 Minuten erreicht wird. Bei einem Volumenstrom von 0,24 l/min wird hingegen nur eine minimale Kohlenstoffdioxidkonzentration in der Abluft von circa 1,3 % nach 90 Minuten erreicht.

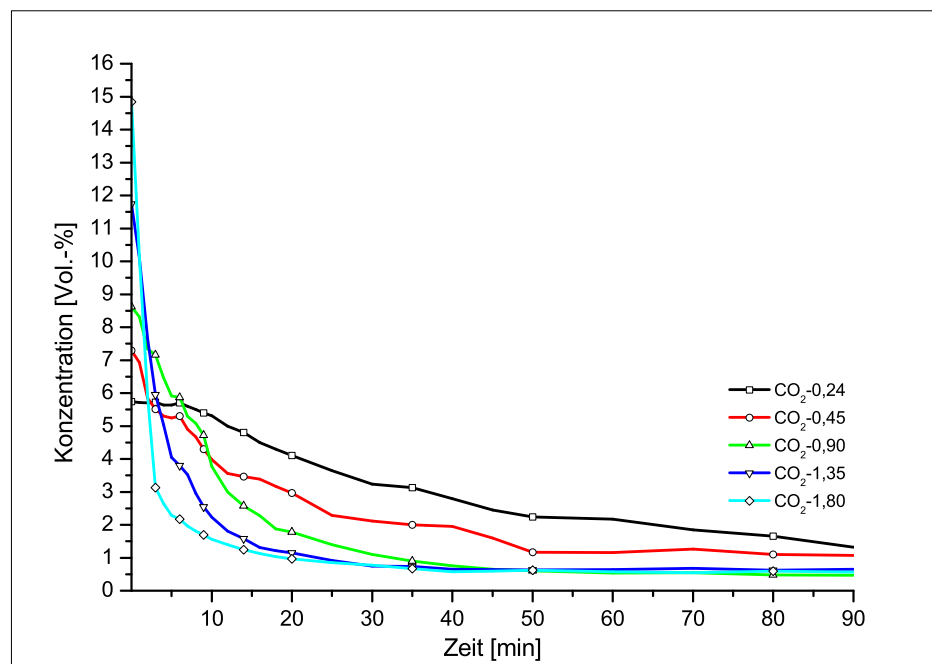


Abbildung 5.9: Einfluss der Luftwechselrate auf die Kohlenstoffdioxidkonzentration in der Abluft

Zum Vergleich der ausgetriebenen Kohlenstoffdioxidfrachten wurde die Konzentration aus Abbildung 5.9 mit den entsprechenden Volumenströmen multipliziert und in Abbildung 5.10 aufsummiert dargestellt. Die Frachten wurden, um sie besser vergleichen zu können, für einen Zeitraum von 90 min bestimmt. Deutlich zu erkennen ist der Unterschied in der ausgetriebenen Fracht. Bei einem Volumenstrom von 0,24 l/min werden insgesamt 26 ml Kohlenstoffdioxid ausgetragen, eine Erhöhung des Volumenstroms auf 0,45 l/min führt zu ei-

ner Zunahme der ausgetriebenen Kohlenstoffdioxidmenge auf 40 ml. Bei einem Volumenstrom von 0,9 l/min bzw. 1,35 l/min wurden 78 ml bzw. 100 ml Kohlenstoffdioxid ausgetrieben. Den höchsten Kohlenstoffdioxidaustrag mit 108 ml erbrachte die Belüftung mit einem Volumenstrom von 1,8 l/min.

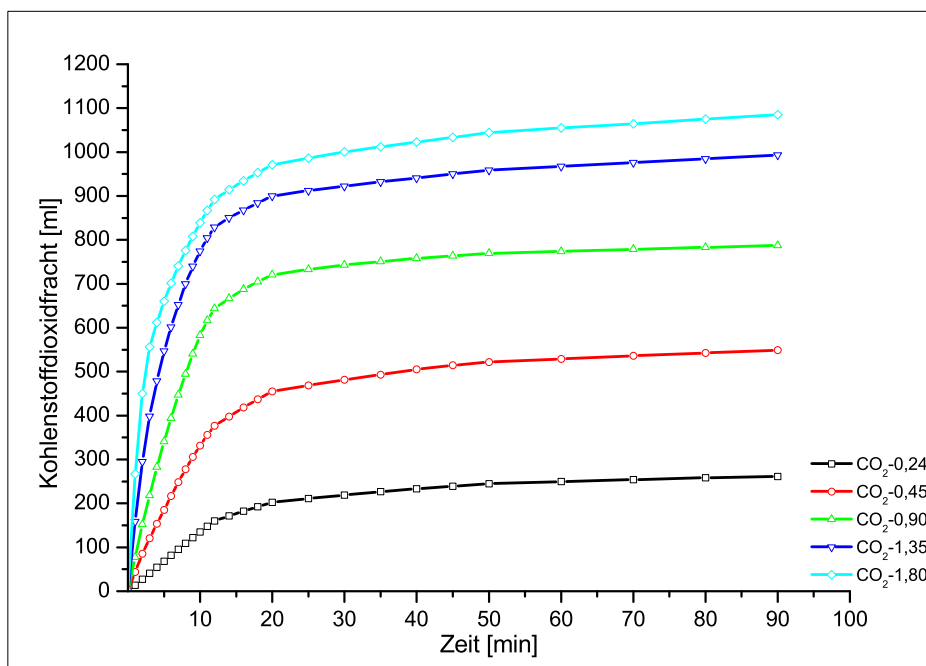


Abbildung 5.10: Ausgetragene Kohlenstoffdioxidfracht bei unterschiedlichen Belüftungsraten

### Methanaustrag

In Abbildung 5.11 ist der Verlauf der Methankonzentration in der Abluft in Abhängigkeit des entsprechenden Volumenstroms dargestellt. Bei allen Luftwechselraten ist am Anfang der Belüftungszeit ein starker Abfall der Methankonzentration zu erkennen. Je höher die Luftwechselrate ist, desto stärker ist der Abfall der Methankonzentration. Bei einer Belüftungsrate von 0,24 l/min sinkt der Methangehalt in den ersten fünf Minuten von 1,4 % auf 0,35 % ab, wohingegen die Konzentration bei einer Belüftungsrate von 0,9 l/min und 1,8 l/min auf 0,2 % bzw. auf 0,05 % absinkt. Bei der geringsten Belüftungsrate von 0,24 l/min wird nach 30 Minuten Belüftungsdauer eine minimale Methankonzentration

von 0,025% erreicht. Bei den höheren Belüftungsraten wird das gesamte in der Fermenterflüssigkeit gelöste Methan innerhalb der Versuchszeit von 30 Minuten ausgetrieben. Bei einer Belüftungsrate von 0,45 l/min nach 21 Minuten, bei 0,91 l/min nach 12 Minuten, sowie nach 8 Minuten und 5 Minuten bei den höchsten Belüftungsraten 1,35 l/min bzw. 1,81 l/min.

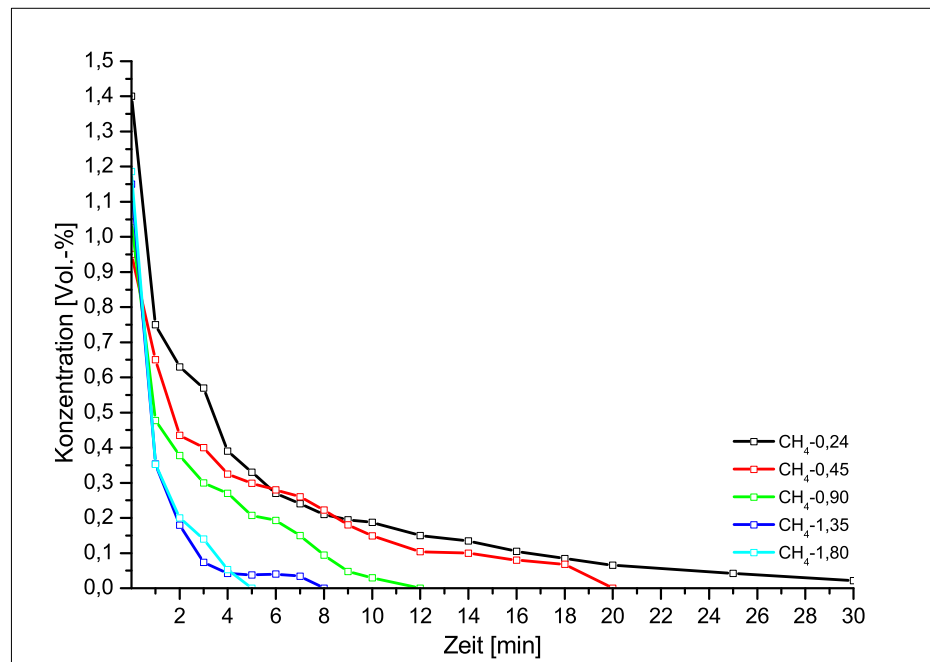


Abbildung 5.11: Methankonzentration im Abgasstrom

In Abbildung 5.12 ist der Methanaustrag in Prozent des ausgetriebenen Kohlenstoffdioxids, bezeichnet als Methanschluß, dargestellt. Zu Beginn der Belüftung ist eine starke Abnahme des Methanschlußes zu erkennen. So fällt der Methanschluß bei einer Belüftungsrate von 0,24 l/min von anfänglich 12 % auf etwa 2 % nach 90 Minuten ab. Für die höheren Belüftungsraten ist ein ähnlicher Verlauf zu erkennen. Die geringen Unterschiede im Methanschluß sind auf Ungenauigkeiten in der Versuchsdurchführung und der Analytik zurückzuführen. Da Methan schlechter in Flüssigkeiten löslich ist als Kohlenstoffdioxid, kommt es am Anfang der Belüftung zu einem verhältnismäßig hohen Methanaustrag im Vergleich zum ausgetragenen Kohlenstoffdioxid. Aus Abbildung 5.11 ist zu entnehmen, dass bereits nach 10 Minuten der Großteil des Methans ausgetrieben worden ist, wohingegen dies für Kohlenstoffdioxid erst nach

30 Minuten der Fall ist (vergleiche Abbildung 5.9). Aus diesem Grund ist der Methanschupf zu Beginn der Belüftung am größten. Insgesamt kann ein Methanschupf zwischen 2,5 % und 4,6 % bei 30 Minuten sowie zwischen 2,1 % und 4 % für 90 Minuten Belüftungsdauer angegeben werden.

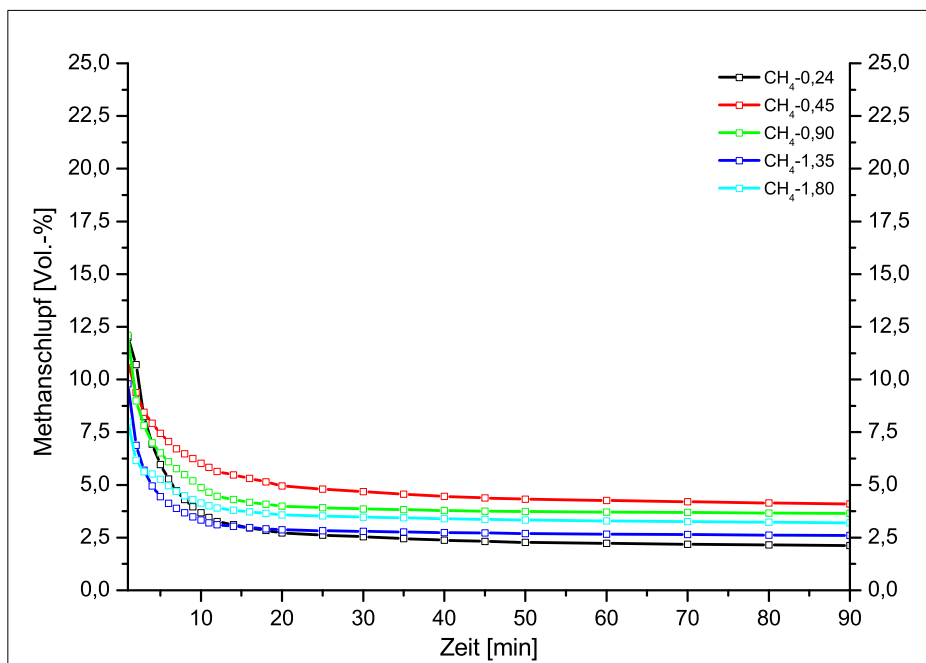


Abbildung 5.12: Verlauf des Methanschupfes bezogen auf das ausgetriebene Kohlenstoffdioxid

### 5.8.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Belüftungsintensität hat einen erheblichen Einfluss auf die Geschwindigkeit mit der Kohlenstoffdioxid und Methan aus der Fermenterflüssigkeit ausgetrieben werden. Je höher die Belüftungsintensität ist, desto schneller werden die gelösten Gase ausgetrieben. Anhand des Vergleichs von Abbildung 5.9 und Abbildung 5.11 wird deutlich, wie viel mehr Kohlenstoffdioxid in der Fermenterflüssigkeit im Vergleich zum Methan gelöst ist. Bereits nach zehn Minuten ist bei hohen Belüftungsintensitäten, über 1,35 l/min, kein Methan mehr im Abgasstrom nachzuweisen, wohingegen die Kohlenstoffdioxidkonzentration zwar innerhalb der ersten halben Stunde stark zurückgeht, jedoch bis zum Ende

der Versuche zwischen 1 % und 2 % nachweisbar bleibt. Kohlenstoffdioxid wird beständig durch den aeroben Stoffwechsel nachgebildet und ist deshalb auch bei längeren Belüftungsdauern nicht vollständig austreibbar. Wichtig für die effiziente Aufreinigung des Biogases ist ein möglichst geringer Methanschluß. Dieser nimmt in den ersten Minuten der Belüftung stark ab, da noch viel Kohlenstoffdioxid aus der Flüssigkeit ausgetrieben wird, wohingegen das Methan bereits ausgetrieben ist. Je kürzer die Belüftungsdauer, desto ungünstiger ist das Verhältnis. Dies muss bei der Auslegung der Belüftungsdauer für den kontinuierlichen Betrieb berücksichtigt werden.

## 5.9 Bestimmung des integralen Gasgehalts

### 5.9.1 Einleitung in die Versuchsreihe

Zur Einschätzung der Wirksamkeit des Begasungssystems wird für unterschiedliche Belüftungsraten der integrale Gasgehalt oder der prozentuale Gas-hold-up bestimmt (siehe Kapitel 3.1.3 „Bestimmung des integralen Gasgehalts“). Diese Parameter geben absolut bzw. prozentual an, um wie viel das Volumen der belüfteten Röhre im Vergleich zur unbelüfteten Röhre zunimmt. Damit lassen sich Rückschlüsse auf Rückvermischung, Verweilzeit und die mittlere Blasenauftiegs geschwindigkeit in der Flüssigkeit ziehen.

### 5.9.2 Auswertung der Versuchsreihe

In Abbildung 5.13 ist der integrale Gasgehalt für verschiedene Belüftungsraten dargestellt. Mit Zunahme der Belüftungsrate steigt das Gesamtvolumen in der Röhre durch die eingebrachte Luft erwartungsgemäß an. Anhand dieser Abbildung lassen sich jedoch kaum Rückschlüsse auf Rückvermischungen und die Verweilzeit ziehen, deshalb wurden in Tabelle 5.4 die Volumenänderungen der belüfteten Röhre gegenüber der unbelüfteten Röhre absolut und in Prozent, bezogen auf 3000 ml Ausgangsvolumen, sowie die mittlere Blasenverweilzeit (VWZ) angegeben.

Die Ergebnisse aus Abbildung 5.13 wurden der Übersichtlichkeit wegen mit in die Tabelle 5.4 aufgenommen. Um Rückvermischungen besser aufzeigen zu können, wurde das integrale Gasvolumen auf den entsprechenden Volumen-

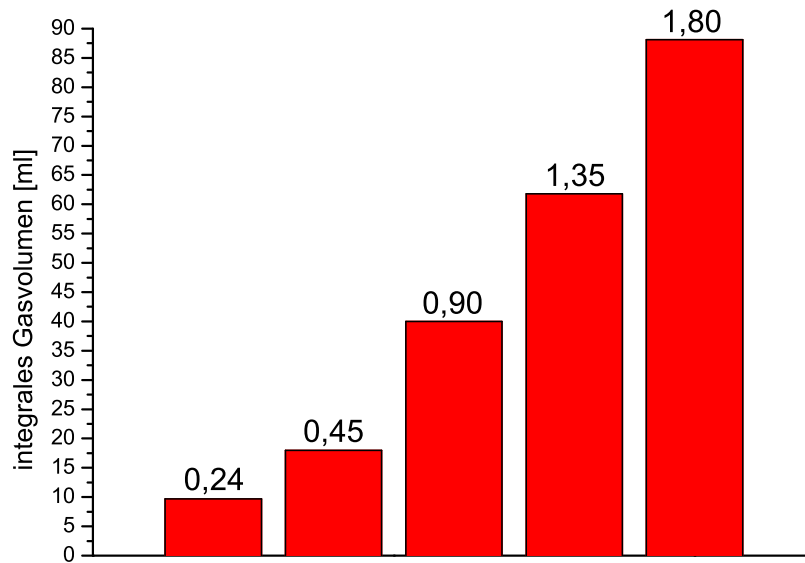


Abbildung 5.13: Integraler Gasgehalt in Abhängigkeit der Belüftungsrate in l/min

strom bezogen. Bei den geringsten Belüftungsraten 0,24 l/min und 0,45 l/min steigt das integrale Gasvolumen um 2,4 ml/(ml/s) an. Die Verweilzeit der Blasen in der Flüssigkeit bleibt bei diesen Belüftungsraten mit 2,4 s konstant. Im Gegensatz dazu steigt bei den höheren Belüftungsraten, oberhalb von 0,9 ml/min, nicht nur der integrale Gasgehalt, sondern auch der auf den Volumenstrom bezogene Gasgehalt von 2,67 ml/(ml/s) bei 0,9 l/min auf 2,94 ml/(ml/s) bei 1,8 l/min an. Diese und die entsprechende Verweilzeitzunahme von 2,7 s auf 2,9 s kann durch eine Rückvermischung der Blasen erklärt werden. Ein Wiedereintrag oberflächennaher Blasen konnte ab einem Volumenstrom von 0,9 l/min beobachtet werden.

Tabelle 5.4: Bestimmung des integralen Gasgehalts

Belüftungsrate		Volumenzunahme			VWZ
$[l/min]$	$[ml/s]$	$[ml]$	$[\%]$	$[ml/(ml/s)]$	$[s]$
0,24	4,0	9,7	0,32	2,43	2,4
0,45	7,5	18,0	0,60	2,41	2,4
0,90	15,0	40,0	1,33	2,67	2,7
1,35	22,5	61,8	2,06	2,75	2,7
1,80	30,0	88,1	2,94	2,94	2,9

### 5.9.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Mit zunehmender Belüftungsintensität steigt das integrale Gasvolumen nicht nur linear an, sondern es kommt ab einem bestimmten Volumenstrom, in diesem Fall 0,91/min, zu einem überproportionalen Anstieg des integralen Gasgehalts. Dieses zusätzliche Volumen kann durch den Wiedereintrag flächennaher Blasen durch eine zunehmend turbulente Strömung im Reaktor erklärt werden, damit steigt zugleich auch die mittlere Verweilzeit der Blasen von 2,4 s auf 2,9 s an.

## 5.10 $k_L a$ -Bestimmung für verschiedenen Luftwechselraten

### 5.10.1 Einleitung in die Versuchsreihe

Im Kapitel 2.2.3 „Allgemeine Theorien zu Stoffübergangsvorgängen“ wurden die unterschiedlichen Theorien zur Stoffübergängen an Phasengrenzflächen vorgestellt. Allen gemein sind drei wesentliche Einflussgrößen auf den Stoffübergang, zum einen die Konzentrationsdifferenz zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase und zum anderen sowohl die Phasengrenzfläche als auch deren Widerstand. Die Konzentrationsdifferenz lässt sich zum Beispiel für Sauerstoff in der Flüssigkeit mit Hilfe einer Sauerstoffelektrode bestimmen. Als gasseitige Konzentration wird der Gehalt an Sauerstoff in der Luft mit 20,94 % angenommen, hiermit lässt sich auch die maximale Sättigungskonzentration errechnen

(siehe Kapitel 2.2.2 „Temperaturabhängige Gasgleichgewichte“). Sowohl die Phasengrenzfläche  $a$  als auch der spezifische Stoffübergangswiderstand  $kl$  lassen sich nicht ohne weiteres bestimmen, deshalb werden diese beiden Parameter zusammen bestimmt und als  $k_l a$ -Wert bezeichnet. Dieser Wert ist reaktorspezifisch und nicht übertragbar. Er kann aber dazu verwendet werden, um Änderungen an Einbauten, der Belüftungs- und Rührintensität zu untersuchen, um festzustellen inwieweit sich der Gasübergang durch die Veränderungen positiv oder negativ beeinflussen lässt.

### 5.10.2 Auswertung der Versuchsreihe

In Abbildung 5.14 sind die linearisierten Bereiche der Sauerstoffaufnahmekurven dargestellt. Die Mittelwerte mit Fehlerbalken der Orginalkurven befinden sich im Anhang A.4 „ $k_l a$ -Bestimmung“. Die Beschriftung der Kurven setzt sich zusammen aus dem eingesetzten Volumenstrom in l/min und dem Kürzel „Bel.“ für Belüftung. Es ist zu erkennen, dass mit Zunahme der Belüftungsintensität die Kurven steiler werden.

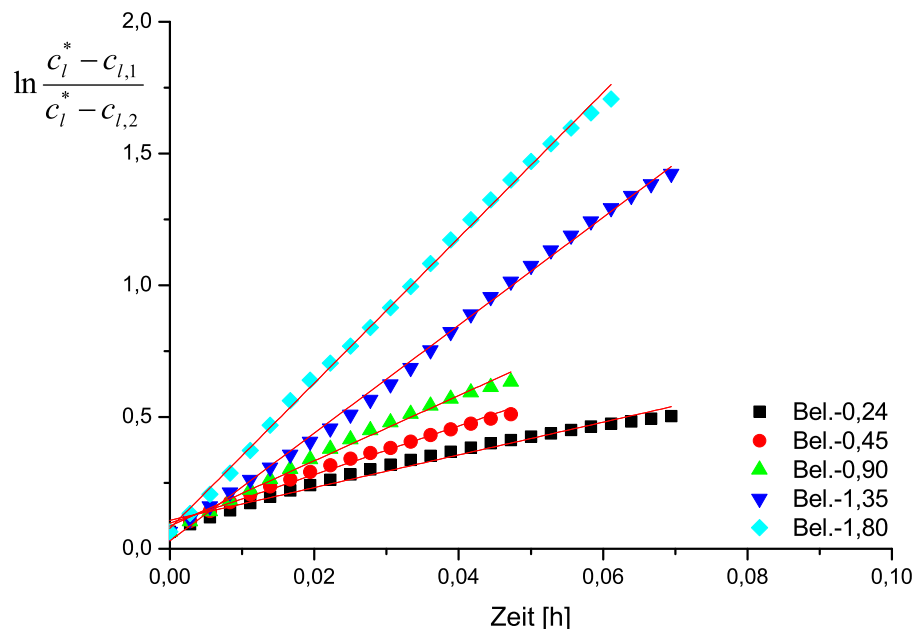


Abbildung 5.14: Linearisierte Bereiche der Sauerstoffaufnahmekurven bei unterschiedlichen Luftwechsellraten



In Tabelle 5.5 sind die ermittelten  $k_La$ -Werte und deren Regressionskoeffizient zusammengefasst. Mit Zunahme der Belüftungsintensität nimmt der  $k_La$ -Wert erwartungsgemäß zu. Während der Anstieg für die geringeren Belüftungs-raten zwischen 0,24 l/min und 0,90 l/min etwa drei Einheiten beträgt, nimmt der Wert für die beiden höchsten Belüftungs-raten 1,35 l/min und 1,80 l/min um 7 Einheiten zu. Zu erwarten gewesen wäre ein linearer Anstieg des  $k_La$ -Wertes mit Zunahme des Volumenstroms. Abweichungen hiervon können durch eine stärkere Durchmischung und eine längere Verweilzeit der Blasen im Reaktor erklärt werden. Mit Zunahme des Volumenstroms steigt die Mischintensität im Reaktor an. Ab einer bestimmten Intensität werden zum einen oberflächennahe Blasen wieder in den Reaktor zurückgeführt, und zum anderen wird die Grenzschichtdicke an den Blasen durch die turbulente Durchmischung des Reaktors verringert. Diese Annahmen werden durch Ergebnissen aus Kapitel 5.9 „Bestimmung des integralen Gasgehalts“, in dem der integrale Gasgehalt bestimmt wurde, bestätigt.

Tabelle 5.5: Bestimmung der  $k_La$ -Werte bei verschiedenen Luftvolumenströmen

Versuchs- bezeichnung	$k_La$ -Wert	Einheit	$R^2$
Bel.-0,24	6,2	[1/h]	0,98
Bel.-0,45	9,2	[1/h]	0,99
Bel.-0,90	12,4	[1/h]	0,99
Bel.-1,35	20,4	[1/h]	0,99
Bel.-1,80	27,6	[1/h]	0,99

### 5.10.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Mit Zunahme der Belüftungsintensität steigt der  $k_La$ -Wert an. Ab einer bestimmten Belüftungsrate kommt es zu einem sprunghaften Anstieg des  $k_La$ -Wertes. Dieser sprunghafte Anstieg kann durch Effekte erklärt werden, wie sie erst bei höheren Belüftungs-raten auftreten, zum einen werden oberflächennahe Blasen in den Reaktor zurückgeführt und zum anderen nimmt die Phasengrenz-flächendicke durch die turbulente Durchmischung im Reaktor ab. Je höher der  $k_La$ -Wert ist, desto mehr Gas kann pro Zeiteinheit in die Flüssigkeit übergehen.

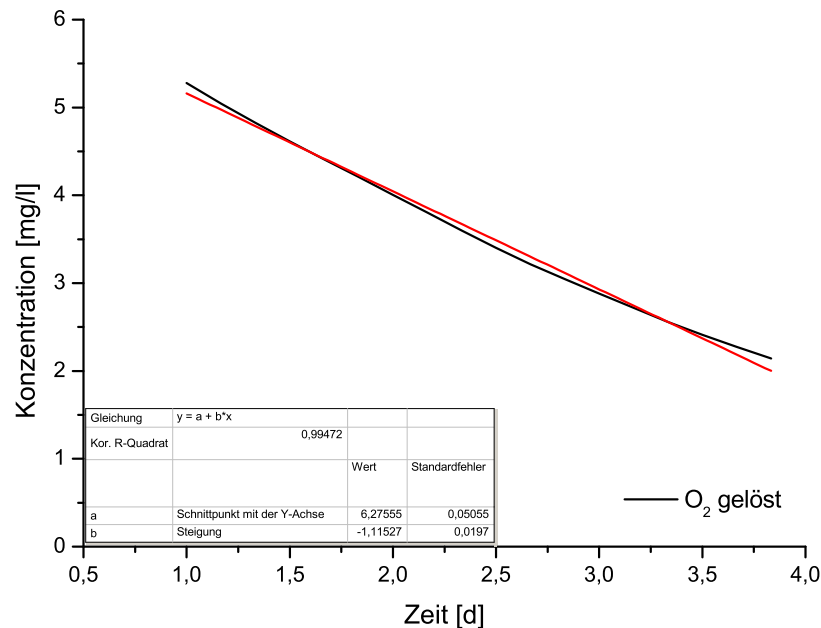
## 5.11 Organikabbau durch Sauerstoffeintrag

### 5.11.1 Einleitung in die Versuchsreihe

Wird Sauerstoff einem Fermenter zugeführt, fangen die Mikroorganismen an, diesen zu nutzen um Organik abzubauen, da sie durch den aeroben Stoffwechsel rund 20 mal mehr Energie gewinnen können als durch Gärung. Inwieweit sich dieser Abbau auf den Biogasertrag auswirkt und mit welchem prozentualen Minderertrag durch dieses Verfahren zu rechnen ist, soll in dieser Versuchsreihe untersucht werden. Hierfür wird anhand der Sauerstoffaufnahme (Oxygen Uptake Rate = OUR) der Mikroorganismen der Organikabbau des Modellbioabfalls berechnet. Dafür wurde eine Röhre mit Fermenterinhalt für fünf Minuten belüftet und anschließend die Abnahme der Sauerstoffkonzentration bestimmt, siehe Abbildung A.45.

### 5.11.2 Auswertung der Versuchsreihe

Zur Bestimmung des Sauerstoffverbrauchs wird die Steigung des linearen Teils der Sauerstoffabnahmekurve bestimmt. In diesem Konzentrationsbereich kann davon ausgegangen werden, dass die Mikroorganismen nicht durch einen Mangel an Sauerstoff limitiert sind und damit die Abnahme der Sauerstoffkonzentration der maximalen Sauerstoffaufnahme (OUR) entspricht (vergleiche Kapitel 2.2.4 „Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten“). Die Mittelwerte des linearen Bereichs sind in Abbildung 5.15 dargestellt. Anhand des in der Grafik linearisierten Abschnitts kann eine Sauerstoffverbrauchsrate von  $1,12 \text{ mg}/(1 \cdot \text{min})$  bestimmt werden.



Abbildungung 5.15: Sauerstoffverbrauchskurve und dessen Linearisierung (rot)

### 5.11.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Anhand der Sauerstoffaufnahme der Mikroorganismen von  $1,12 \text{ mg}/(\text{l} \cdot \text{min})$  kann für den Belüftungsreaktor mit einem Volumen von drei Litern und einer täglichen Gesamtbelüftungsdauer von 120 Minuten mit einem Organikabbau von umgerechnet  $403 \text{ mg}_{\text{O}_2}$ -Äquivalenten gerechnet werden. Überschlägig kann mit einem Sauerstoffverbrauch von  $1,4\text{--}2,0 \text{ mg}_{\text{O}_2}/\text{mg}_{\text{oTS}}$  gerechnet werden. Bei einem durchschnittlichen Gasertrag von  $900 \text{ ml}/\text{g}_{\text{oTS}}$ , siehe Abbildung 5.17, entspricht dies einem Gasverlust zwischen 180 ml und 260 ml. Bezogen auf die produzierte Tagesmenge von durchschnittlich 30 l entspricht dies einem Verlust von unter einem Prozent und ist somit vernachlässigbar klein.

## 5.12 Kontinuierliche Versuche

### 5.12.1 Einleitung in die Versuchsreihe

Die kontinuierlichen Versuche sollten zeigen, inwieweit sich mit Hilfe einer zwischengeschalteten Belüftung die Biogasqualität steigern lässt und welchen

Einfluss dieses Verfahren sowohl auf die Biogasquantität als auch auf die Prozessstabilität hat. Hierfür wurden verschiedene Varianten untersucht, die sich in der Belüftungsdauer, Intervallanzahl und Pausenzeit unterschieden. Diese Versuche werden als kontinuierlich bezeichnet, da der Fermenterinhalt der Reaktoren während der gesamten Versuchszeit nicht ausgetauscht sondern lediglich Überschussmaterial entnommen wurde. Die Varianten sind wie folgt beschriftet, „Bel-“ für belüftete und „Ube-“ für unbelüftete Versuchsreihen, gefolgt von der Anzahl der Intervalle, der Belüftungsdauer und der Pausenzeit nach dem Belüften. Die Pumpen liefen je Intervall, auch bei den unbelüfteten Versuchen, jeweils 15 Minuten. In den in der Auswertung verwendeten Abbildungen sind jeweils die Mittelwerte aus beiden Reaktoren dargestellt. Die Messergebnisse für die einzelnen Reaktoren befinden sich im Anhang, siehe A.6 „kontinuierliche Versuche“.

Tabelle 5.6: Versuchsvarianten im kontinuierlichen Betrieb

Abschnitt	Versuchsbezeichnung
1	Anfahrphase
2	Bel-04/30/15
3	Bel-08/15/120
5	Wiederanfahren der belüfteten Reaktoren
6	Ube-08/00/00
7	Ube-24/00/00
8	Bel-24/05/15
9	Bel-48/2,5/15
10	Bel-48/05/15
11	Ube-00/00/00

Details siehe 4.4 „Kontinuierliche Versuche“

### 5.12.2 Auswertung der Versuchsreihe

#### Beispielhafter Prozessparameterverlauf

In Abbildung 5.16 ist exemplarisch der Verlauf der gemessenen Prozessparameter, Temperatur, Redox- und pH-Wert sowie der Sauerstoffkonzentration in der Belüftungsröhre über eine Woche dargestellt. Alle Parameter wurden kon-

tinuierlich alle zehn Sekunden ermittelt und gespeichert (siehe Kapitel 3.1.2 „Digitale Messdatenerfassung“). Mit Hilfe der online gemessenen und grafisch dargestellten Messwerte konnte der Reaktorbetrieb jederzeit überwacht und die richtige Funktion überprüft werden. Anhand des Temperaturverlaufs in Abbildung 5.16 ist die regelmäßige Beschickung des Belüftungsreaktors mit neuem Material aus dem Reaktor gut zu erkennen. Da der Belüftungsreaktor nicht beheizt wurde, kühlte die Flüssigkeit während der Versuchszeit von 35 °C auf circa 32 °C ab, der schnelle Wiederanstieg der Temperatur ist auf die Zuführung neuen Materials aus dem Reaktor zurückzuführen. Nachdem die Pumpe das Material in dem Belüftungsreaktor ausgetauscht hatte, wurde die Belüftung eingeschaltet (siehe Kapitel 4.4 „Kontinuierliche Versuche“). Dies ist deutlich am Anstieg des Sauerstoffgehaltes, des Redoxpotentials sowie des pH-Wertes zu sehen. Während der Sauerstoffgehalt und das Redoxpotential nach dem Beenden der Belüftung wieder absinken, bleibt der pH-Wert stabil. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Sauerstoff durch die Mikroorganismen verbraucht wird und dadurch sowohl die Konzentration des gelösten Sauerstoffs als auch das Redox-Potential absinken. Der pH-Wert sinkt nach der Belüftung nicht wieder ab, da der Anstieg des pH-Werts auf das Austreiben von Kohlenstoffdioxid aus dem Fermenterinhalt beruht und sich während der Ruhezeit nach dem Beenden der Belüftung nicht so viel Kohlenstoffdioxid neu bildet, dass dies einen Einfluss auf den pH-Wert hat. Ein Ausfall der Pumpen würde sich deshalb sowohl in der beobachteten Temperatur als auch im pH-Wert bemerkbar machen, da letzterer in diesem Fall nicht wieder absinken würde sondern kontinuierlich auf hohem Niveau stehen bliebe. Die pH-Wertaufzeichnung in Abbildung 5.16 verdeutlicht auch den Einfluss der Fütterung auf den pH-Wert. Gut zu erkennen ist der kontinuierliche Anstieg während vier Belüftungsintervallen, gefolgt von einem starken Absinken. Ein Intervall hat in diesem exemplarisch dargestellten Verlauf eine Dauer von sechs Stunden. Nach vier Intervallen, entsprechend 24 Stunden, wurde wieder gefüttert. Dabei wurde darauf geachtet, dass immer nach Beenden des Intervalls gefüttert wurde. Durch die Zugabe frischen Materials zum Reaktor beginnen die Mikroorganismen das neue Material zu hydrolysieren, wodurch Säuren entstehen und der pH-Wert absinkt, im Laufe des Tages werden diese Säuren abgebaut und der pH-Wert steigt wieder an.

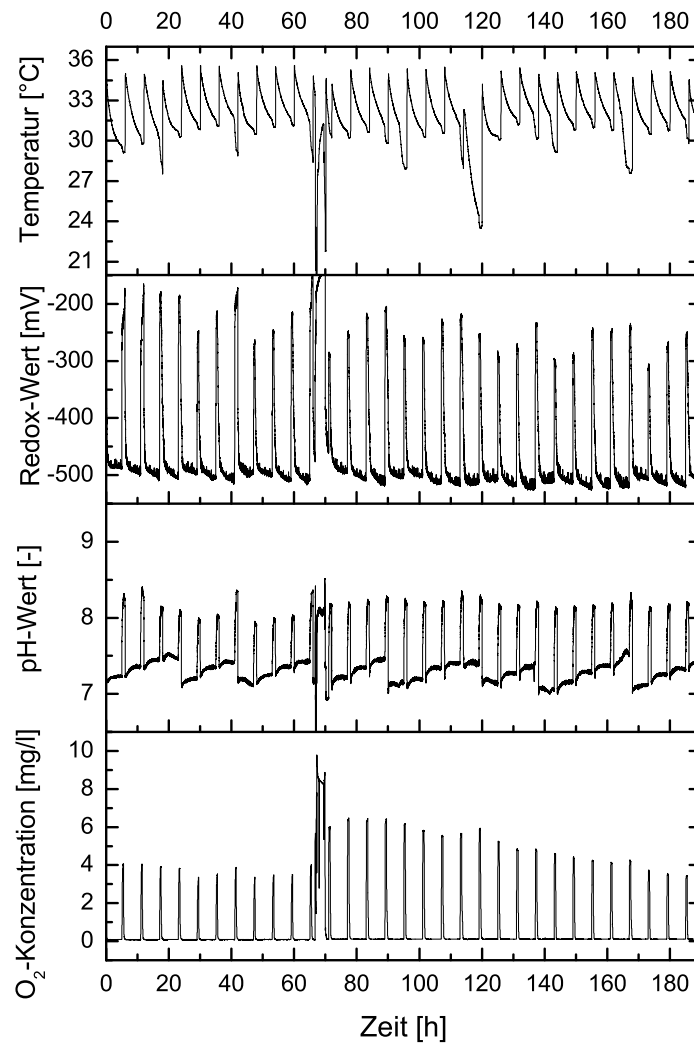


Abbildung 5.16: Übersicht der Prozessparameter

### Gasquantität und -qualität im kontinuierlichen Reaktorbetrieb

Die Versuchsreihe beginnt mit einer Einfahrphase der vier Reaktoren im ersten Abschnitt, in welchem die Reaktoren mit der gleichen Raumbelastung gefüttert wurden. Nur die Rührwerke zur Durchmischung waren bei allen vier Reaktoren eingeschaltet. Die Einfahrphase dauert circa 20 Tage, bis sowohl die Quantität, dargestellt in Abbildung 5.17, als auch die Qualität, dargestellt in Abbildung 5.18, bei allen vier Reaktoren gleich waren. Mit Inbetriebnahme der Pumpen in Abschnitt 2 sinkt die Gasproduktion der belüfteten im Vergleich zu den unbelüfteten um etwa 10 %, gleichzeitig steigt die Methankonzentration der belüfteten Reaktoren von 65 % auf 75 %. Im dritten Abschnitt wurde das Luftvolumen zum Belüften konstant gehalten, dafür wurde die Intervallanzahl von vier auf acht Intervalle angehoben, die Belüftungszeit jedoch von 30 Minuten auf 15 Minuten gesenkt.

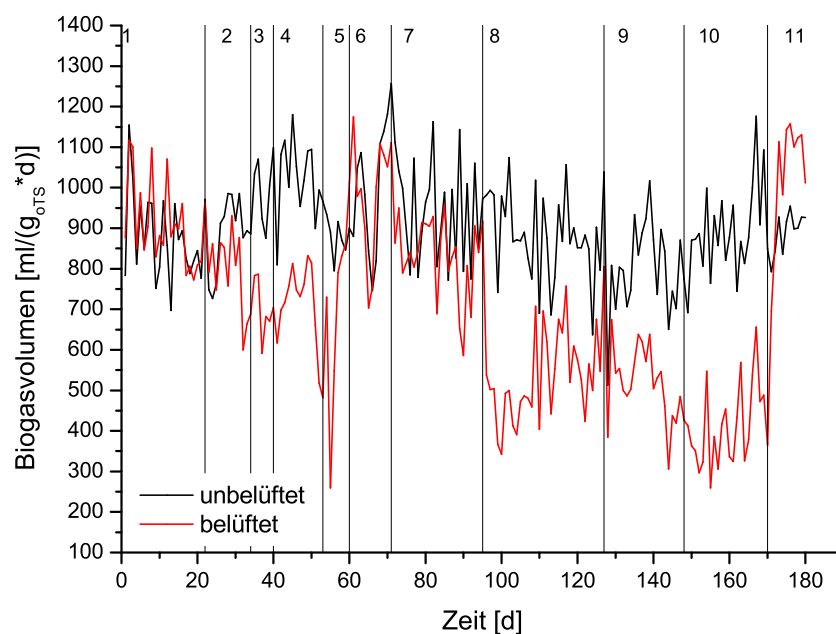


Abbildung 5.17: Gesamtübersicht des Verlaufs der Gasquantität

In Abbildung 5.17 ist eine weitere Abnahme der Biogasquantität der belüfteten Versuche zu erkennen, jedoch keine weiter Verbesserung der Qualität in Abbildung 5.18. Diese blieb bei circa 75 % Methan. In Abschnitt 4 wurden die

Belüftungsdauer und die Intervallanzahl beibehalten, jedoch wurde die Pausenzeit nach der Belüftung von 30 Minuten auf 120 Minuten angehoben. Nach circa fünf Tagen kam es zu einer starken Abnahme der Gasproduktion in den belüfteten Reaktoren und die Gasqualität nahm von 75 % Methan zu Beginn auf 65 % Methan am Ende des vierten Abschnitts ab. Die belüfteten Reaktoren wurden neu gestartet. In Abschnitt 5 ist der Verlauf der Quantität und Qualität des Biogases während des Wiederanfahrens dargestellt, die Belüftung war währenddessen abgestellt. In Abbildung 5.18 ist eine sehr hohe Kohlenstoffdioxidkonzentration in dieser Phase in den belüfteten Reaktoren zu erkennen, dies lässt auf eine Störung des Biogasprozesses schließen. Nachdem alle vier Reaktoren wieder auf ein gleiches Niveau gebracht wurden, begann Abschnitt 6. In diesem Abschnitt wurden ausschließlich die Pumpen angestellt jedoch keine Belüftung, um den Effekt des Umpumpens auf die Biogasqualität und -quantität zu untersuchen. Das Biogas, welches in den Belüftungsrohren produziert wurde, wurde nicht vom System erfasst, wodurch es zu einem Minderertrag an Biogas kam. Dies ließ sich jedoch in der Versuchsanlage bautechnisch nicht vermeiden.

Anhand von Abbildung 5.18 lässt sich erkennen, dass das alleinige Umwälzen des Substrats und der Aufenthalt in der Belüftungsröhre keinen Einfluss auf die Qualität des Biogases hat, auch nicht wenn, wie in Abschnitt 7 die Umwälzung auf 24 Intervalle pro Tag gesteigert wird. Das Biogasvolumen jedoch nimmt allein durch das Umwälzen ab, siehe Abbildung 5.17. Durch das Umwälzen des Substrates wird je nach Intervallanzahl ein Minderertrag zwischen 10 % bei acht Intervallen und bis zu 18 % bei 24 Intervallen erreicht. Da der Belüftungsreaktor ein Volumen von drei Liter besitzt, sind dies im Verhältnis zu den 20 Litern Reaktorvolumen 15 % an Fermentationsvolumen, die sich außerhalb der Gaserfassung befinden. Der experimentell ermittelte Minderertrag entspricht also dem bauartbedingten Minderertrag. In Abschnitt 8 wurde die entsprechenden Reaktoren 24mal für fünf Minuten belüftet. Deutlich zu erkennen ist der sofortige Einbruch im produzierten Biogasvolumen und der unmittelbare Anstieg der Methankonzentration von 60 % auf knapp über 75 %. In Abschnitt 9 wurde die Intervallanzahl noch einmal verdoppelt bei gleichzeitiger Halbierung der Belüftungsdauer, um auch hier das Gesamtvolumen an eingesetzter Luft konstant zu halten. Die Auswirkungen dieser



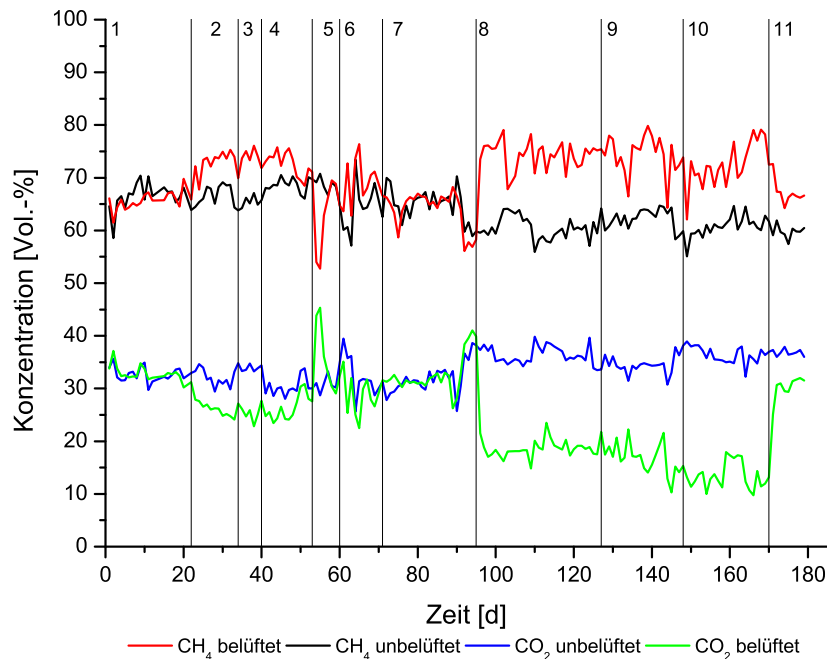


Abbildung 5.18: Gesamtübersicht des Verlaufs der Gasqualität während der kontinuierlichen Versuche

Erhöhung sind jedoch gering, lediglich in Spitzenwerten wurden 80 % Methan erreicht. In Abbildung 5.17 ist eine nochmalige Abnahme des Biogasvolumens gegenüber dem Abschnitt 8 zu erkennen. Der Einfluss einer höheren Gesamtluftmenge auf den Prozess sollte im Abschnitt 10 untersucht werden. Hier wurde das Luftvolumen verdoppelt, indem die Intervallanzahl bei 48 blieb jedoch die Belüftungszeit von 2,5 Minuten auf 5 Minuten angehoben wurde. Zu Erkennen in Abbildung 5.17 ist ein noch weiterer Rückgang der Biogasproduktion bei einer sich nicht wesentlich verbessernden Biogasqualität (Abbildung 5.18). Erst zum Ende des Versuchsabschnitts erreichte die Methankonzentration Werte um 80 %. Die Versuchsreihe wurde in Abschnitt 11 beendet, deutlich zu erkennen ist sowohl die unmittelbare Zunahme des Biogasvolumens als auch das Absinken der Methankonzentration (vergleiche Abbildung 5.17 bzw. Abbildung 5.18). Die Biogasproduktion übertrifft sogar die der unbelüfteten Reaktoren für einige Tage. In Abbildung 5.19 sind die Verläufe der Konzentration an flüchtigen organischen Säuren (FOS) und des gesamt anorganischen Kohlenstoffs (TAC) aufgetragen. Eine Erklärung für den erhöhten Gasertrag

nach Beendigung der Belüftung könnten die hohen Konzentrationen an organischen Säuren sein. Wie in Abbildung 5.19 zu erkennen, haben die belüfteten Reaktoren eine wesentlich höhere Konzentration an FOS. Diese nimmt jedoch nach Beendigung der Belfütung innerhalb von zehn Tagen ein ähnlich niedriges Niveau an wie die unbelüfteten Reaktoren. Auch die Konzentration des gesamt anorganische Kohlenstoff, der durch die Belüftung in Form von Kohlenstoffdioxid ausgetragen wurden, steigt nach Beendigung der Belüftung auf die entsprechenden Werte der unbelüfteten Vergleichsreaktoren wieder an.

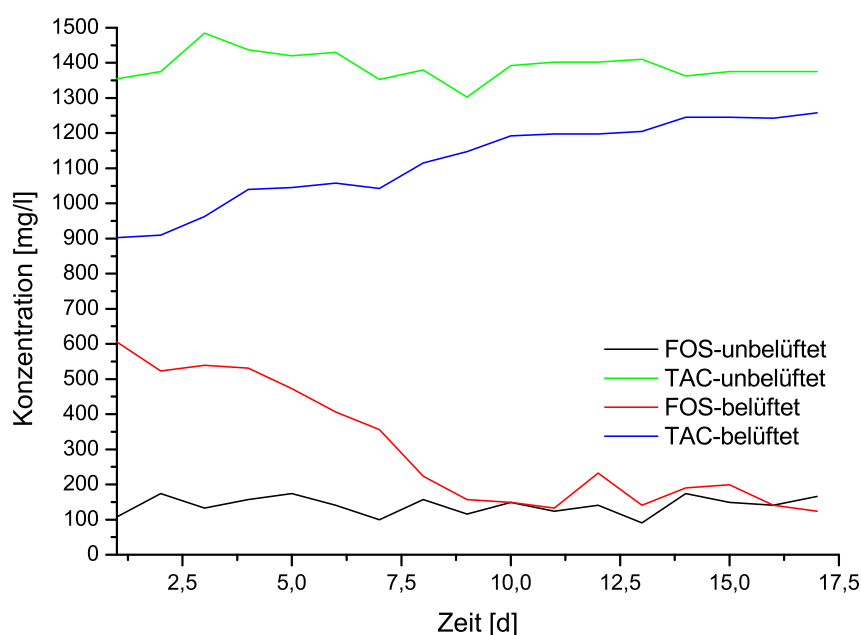


Abbildung 5.19: Verlauf der flüchtigen organischen Säuren und des gesamt anorganischen Kohlenstoffs nach Beendigung der Versuche

Entscheidend für die Wirksamkeit der Begasung mit Luft zur Verbesserung der Biogasqualität und -quantität ist die nach der Behandlung zur Verfügung stehende Methanfracht. In Abbildung 5.20 ist die Methanfracht der belüfteten Reaktoren im Vergleich zu den unbelüfteten aufgetragen. Dabei wurde die Methanfracht der unbelüfteten Reaktoren auf 100 % normiert, um Schwankungen in der Methankonzentration, die auf einer Änderung der Zusammensetzung im Substrat beruhen, herauszurechnen.

Diese Änderung des Substrat ist in Abbildung 5.18 an Versuchstag 90 zu er-

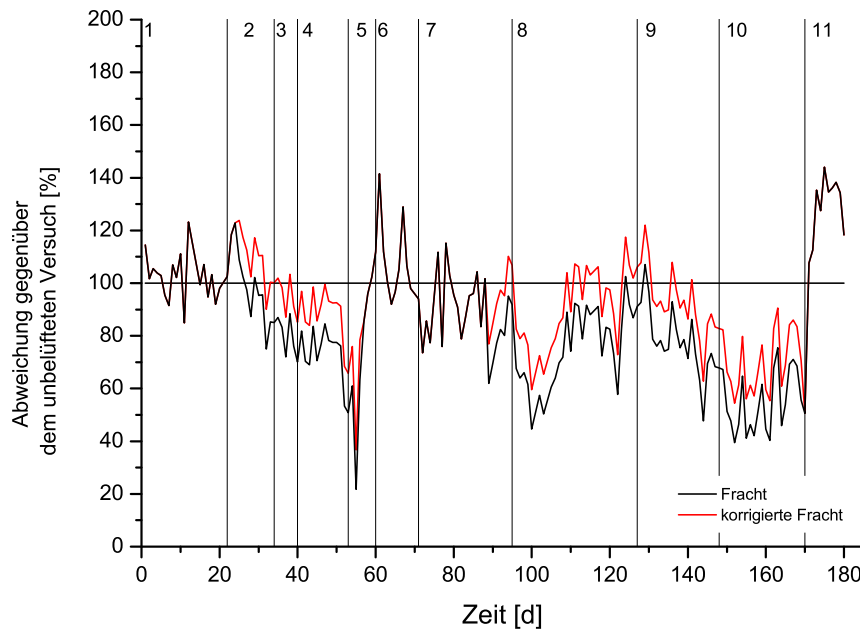


Abbildung 5.20: Einfluss der Belüftung auf die Methanfracht

kennen, die Methankonzentration nimmt sowohl in den unbelüfteten als auch in den belüfteten Ansätzen ab. Diese Abnahme ist auf eine Umstellung des Substrates zurückzuführen, da alle anderen Parameter während dieser Zeit konstant gehalten wurden. Die Kurve „korrigierte Fracht“ zeigt die Fracht, die nachträglich um den Biogasertrag erhöht wurde, der alleine durch das Umwälzen der Reaktoren nicht erfasst werden konnte, circa 15 %. Im Abschnitt 2 ist der korrigierte Gasertrag höher als die Methanfracht der unbelüfteten Versuche. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass bei einer Intervallanzahl von vier der Einfluss der Umwälzung geringer als 15 % ist, in Abbildung 5.17 ist dennoch eine Abnahme der Biogasquantität zu erkennen. Durch die Verdopplung der Intervallanzahl von vier auf acht, bei Verringerung der Belüftungsdauer von 30 Minuten auf 15 Minuten erreicht in Abschnitt 3 die korrigierte Fracht der belüfteten Reaktoren zu über 90 % die Methanfracht der unbelüfteten Reaktoren und weist gleichzeitig eine wesentlich höhere Methankonzentration auf (vergleiche Abbildung 5.18). Diese stieg von 65 % Methan auf 75 % Methan, was einer Steigerung um 15 % entspricht. Die Änderung der Pausenzeit nach der Belüftung von 30 Minuten auf 120 Minuten in Abschnitt

4 hat keinen Einfluss auf die Methanfracht, diese bleibt auf dem Niveau von Abschnitt 3. Dies entspricht den Erwartungen, da für die Aufreinigung die Belüftungsdauer und -anzahl entscheidend ist. Die Methanfracht in Abschnitt 8, Intervallanzahl 24 bei fünf Minuten Belüftung, ist zunächst wesentlich geringer, gleicht sich aber mit zunehmender Versuchsdauer an die Fracht der unbelüfteten Versuche an, so dass am Ende des Abschnitts nach der Korrektur von einer annähernd gleich großen Methanfracht ausgegangen werden kann. Dennoch ist die Methankonzentration der belüfteten Reaktoren im Vergleich zu den unbelüfteten Reaktoren um 25 % (von 60 % Methan auf 75 % Methan) gestiegen. Eine weitere Erhöhung der Intervallanzahl von 24 auf 48 Intervalle und eine Halbierung der Belüftungsdauer von fünf auf zweieinhalb Minuten führte nur zu einer geringen Verbesserung der Qualität (Abbildung 5.18), aber zu einer starken Abnahme der Quantität (Abbildung 5.17), wodurch sich die Fracht insgesamt verringert (Abbildung 5.20). In Abschnitt 10 wurde die hohe Intervallanzahl von 48 beibehalten und zusätzlich die Belüftungsdauer auf fünf Minuten angehoben. Deutlich zu erkennen ist in Abbildung 5.20 ein starkes Absinken der Methanfracht während dieses Versuchsabschnitts. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Qualität nicht entsprechend der Abnahme der Quantität anstieg, vergleiche Abbildung 5.18 mit Abbildung 5.17. Am Ende der Versuchsreihe wurde die Belüftung ausgeschaltet, Abschnitt 11, und es kam zu einer um circa 30 %- 40 % erhöhten Methanfracht. Dies ist auf die Anreicherung von Fettsäuren in den belüfteten Reaktoren zurückzuführen, siehe Abbildung 5.19. Durch das fehlende Austreiben des Kohlenstoffdioxids nähern sich die Qualitäten der Reaktoren an, jedoch produzieren die ehemals belüfteten Reaktoren noch circa elf Tage lang mehr Biogas bis der erhöhte Fettsäuregehalt aufgebraucht ist.

Vergleicht man den Methanschluß bei den unterschiedlichen Belüftungszeiten (siehe Abbildung 5.12) so ist zu erkennen, dass eine kürzere Belüftungszeit zu einem wesentlich höheren Methanschluß führt. Da Methan nur in geringen Konzentrationen in Wasser löslich ist, kommt es in den ersten Minuten zu einer sehr starken Abnahme der Konzentration im Ablufstrom. Unmittelbar nach dem Start der Belüftung beträgt der Methanschluß bis zu 12,5 %, dieser sinkt dann innerhalb von zweieinhalb Minuten auf circa 6 % ab. In Tabelle 5.7 sind der Methanschluß und die Aufreinigungsleistung sowie deren Verhältnis

zueinander für die durchgeführten Belüftungszeiten dargestellt. Das beste Verhältnis von Schlupf zur Erhöhung der Methankonzentration mit circa 5 wird bei einer fünf Minuten Belüftung bei 24 Intervallen erreicht. Bei dem Versuch mit 48 Intervallen und der gleichen Zeit nahm das Verhältnis jedoch wieder auf 4 ab.

Tabelle 5.7: Vergleich des Methanschlupfes zur Aufreinigungsleistung durch die Belüftung

Belüftungs- zeit [min]	Schlupf [%]	Aufreinigung [%]	Verhältnis Aufreinigung/Schlupf [–]
2,5	5,9	21,6	3,7
5	5,3	24,8	4,7
15	3,8	12,9	3,4
30	3,5	8,8	2,5

### Auswirkung der Belüftung auf Prozessparameter

In Abbildung 5.21 ist der Einfluss der Belüftung auf die Prozessparameter pH-Wert und Redoxpotential dargestellt. Durch die Belüftung wird Kohlenstoffdioxid aus der Fermenterflüssigkeit ausgetrieben. Das gelöste Kohlenstoffdioxid steht im Gleichgewicht mit der Kohlensäure und deren Anionen Hydrogenkarbonat und Karbonat. Wird das gelöste Kohlenstoffdioxid ausgetrieben, wandelt sich nach von *Le Châtelier* beschriebenem Prinzip ein entsprechender Teil des Karbonats in Hydrogenkarbonat und weiter in Kohlensäure um. Dies geschieht unter Aufnahme von Protonen aus der Flüssigkeit wodurch der pH-Wert ansteigt (siehe Kapitel 2.2.5 „pH-Wert“). Mit dem Austreiben des Kohlenstoffdioxids geht dementsprechend auch eine Abnahme des Karbonatpuffers einher, zu erkennen ist dies in Abbildung 5.19. Nach dem Abschalten der Belüftung steigt der Karbonatpuffer wieder an. Allerdings konnten in dem Versuchszeitraum keine negativen Einflüsse eines geringen Karbonatpuffer auf die Biogasproduktion beobachtet werden. Der pH-Wert und das Redoxpotential verhalten sich entgegengesetzt, steigt der pH-Wert an, so sinkt das Redoxpotential ab (siehe Kapitel 2.2.6 „Redoxpotential“). Dieses Verhalten ist in

Abbildung 5.21 deutlich zu erkennen. Für die Prozessüberwachung sind diese Ergebnisse wichtig, da sie den Einfluss der Belüftung auf die üblichen Steuerungsgrößen haben und eine eventuell vorhandenen Regelungstechnik auf die neuen Werte angepasst werden muss.

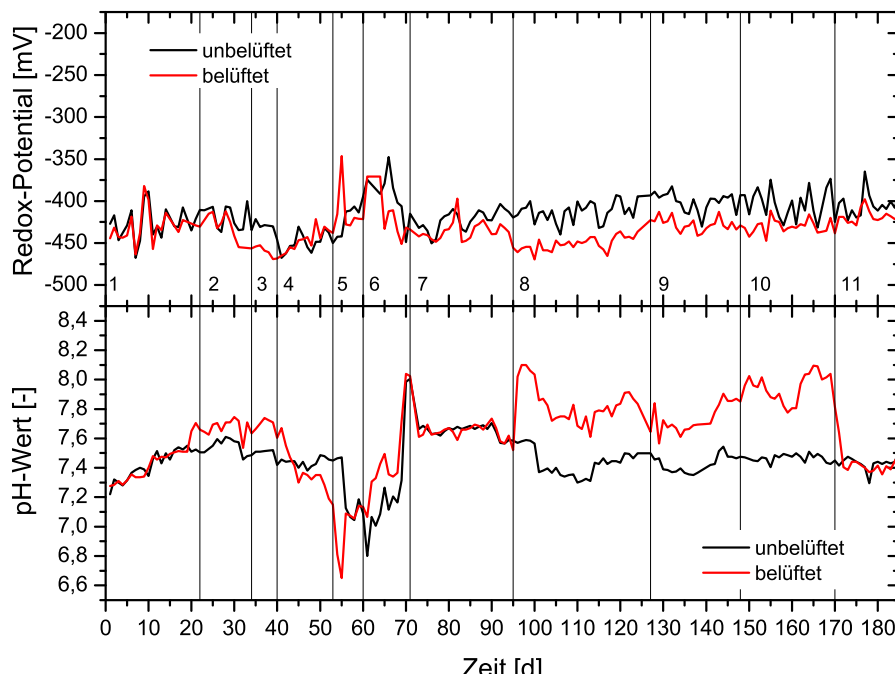


Abbildung 5.21: Einfluss der Belüftung auf die Prozessparameter pH-Wert und Redoxpotential

### 5.12.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Versuche, mit Hilfe einer intermediären Belüftung die Methankonzentration im Biogas zu erhöhen, konnten erfolgreich durchgeführt werden. Der Methangehalt konnte durch die Behandlung um 25 % gesteigert werden. Die Methanfracht der behandelten Reaktoren erreichte 90 %- 100 % der Methanfracht der unbehandelten Reaktoren. Der Einfluss der Intervallanzahl und der Belüftungsdauer wurden durch unterschiedliche Varianten untersucht. Dabei stellte sich die Kombination aus einer Intervallanzahl von 24 und einer Belüftungsdauer von fünf Minuten als die effizienteste heraus. Unberücksichtigt blieb in diesen Versuchen die Auswirkung unterschiedlicher Gasvolumenströme auf das

Aufreinigungsergebnis. In dieser Arbeit wurde nach Vorversuchen (vergleiche Kapitel 5.8 „Einfluss der Luftwechselrate auf den Gasaustrag“) ein Gasvolumenstrom von 1,8 l/min gewählt. Durch das Austreiben von Kohlenstoffdioxid kam es zu einem Anstieg des pH-Wertes und zu einer Abnahme des Redoxpotentials sowie zu einer Verringerung des gesamtanorganischen Kohlenstoffs in der Lösung. Da dieser für die Prozessüberwachung mit Hilfe des FOS/TAC-Verhältnisses eine wichtige Bezugsgröße ist, muss dessen Abnahme in die Interpretation der Messergebnisse einfließen.

## 5.13 Energiebilanz der Intermediären Belüftung

### 5.13.1 Einleitung

Für den Vergleich des untersuchten Verfahrens, das Einblasen von Luft in einem Nebenreaktor und Rezirkulation des belüfteten Fermenterinhalt, mit anderen am Markt üblichen Verfahren zur Gasaufbereitung ist eine Energiebilanz wichtig. Da mit dem untersuchten Verfahren eine Teilaufkonzentration bis circa 80 % Methan möglich ist, kann dies als eine Voraufreinigung für die Biogaseinspeisung bzw. Nutzung als Kraftstoff dienen. Inwieweit sich dieses Verfahren wirtschaftlich betreiben lässt, Kosten in der Aufreinigung einzusparen, sollen die Berechnungen in diesem Kapitel aufzeigen.

### 5.13.2 Berechnung des Energiebedarfs

Die für die Belüftung benötigte Energie setzt sich zusammen aus dem Wirkungsgrad des Verdichters und den Druckverlusten, welche durch die Rohrleitung, die Überstauung und das Belüftungselement entstehen. Für die hier exemplarisch betrachteten Drehkolbengebläse kann ein volumetrischer Wirkungsgrad von 88 % angenommen werden, der sich mit Zunahme des Differenzdrucks um 100 mbar um weitere 1,3 % verringert [Wagner und Look, 2009]. Nach Gleichung 5.1 ist die benötigte Leistung sowohl von der Eintauchtiefe als auch dem geförderten Luftvolumenstrom abhängig. Die Verluste liegen nach Wagner und Look [2009] zwischen 3 % und 5 %.

$$P_D = Q_0 \cdot \Delta p + P_V [W] \quad (5.1)$$

$P_D$	[W]	Kupplungsleistung bei Drehkolben
$P_V$	[W]	Verluste
$Q_0$	[m <sup>3</sup> /s]	theoretischer Luftvolumenstrom = ( $q_o \cdot n$ )
$q_o$	[m <sup>3</sup> ]	Kammervolumen
$n$	[1/s]	Drehzahl
$\Delta p$	[N/m <sup>2</sup> ]	Differenzdruck

Je nach Einbauweise ist mit unterschiedlichen Druckverlusten zu rechnen. Da in diesem Anwendungsfall kein Gas eingetragen sondern vielmehr die gelösten Gase ausgetrieben werden sollen, ist eine möglichst geringe Einbautiefe von Vorteil. Für die Abschätzung der benötigten Energie wurde mit üblichen Erfahrungswerten aus der Abwasserwirtschaft bezogen auf die Rohrleitungsdruckverluste gerechnet. Hierbei wird nach Wagner und Looock [2009] von circa 30 mbar ausgegangen.

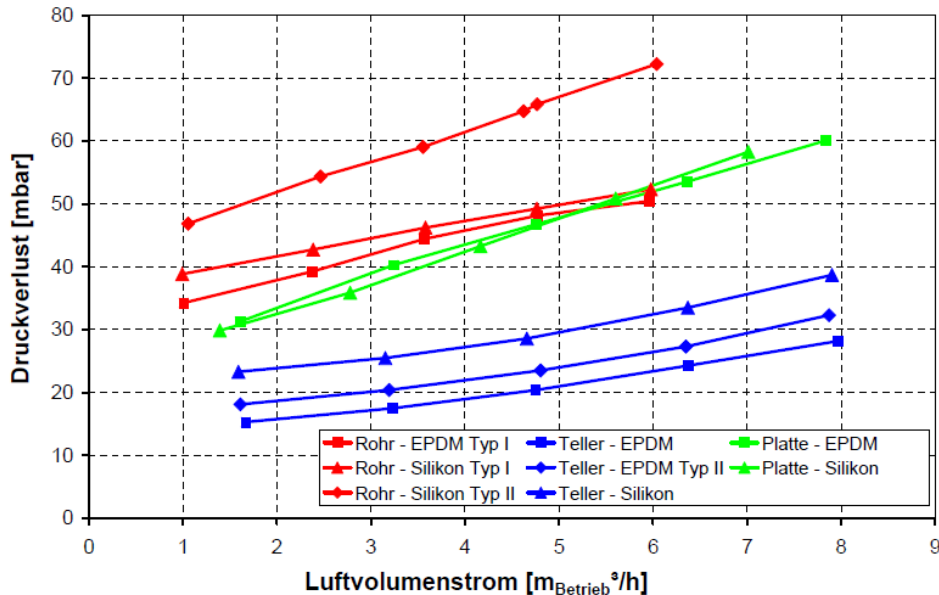


Abbildung 5.22: Druckverlust unterschiedlicher Belüftungselemente in Abhängigkeit des Luftvolumenstroms, [Wagner und Looock, 2009]

In Abbildung 5.22 ist der Druckverlust an den Belüftungselementen in Abhängigkeit des Luftvolumenstroms unterschiedlicher Belüftungselemente dargestellt. Für die Abschätzung der benötigten Energie wurden Tellerbelüfter aus EPDM gewählt und der Mittelwert der entsprechenden Kurven gebildet. Dabei wurde vereinfachend ein linearer Zusammenhang zwischen 2 m³/h und 8 m³/h angenommen. Der Druckverlust am Teller setzt sich zusammen aus



den für das Öffnen der Schlitze notwendigen Druck, welcher hier mit circa 14 mbar angenommen wird und dem volumenstromabhängigen Druckverlust von 2,3 mbar/(m<sup>3</sup>/h). Daraus lässt sich

Zur Berechnung des Energiebedarfs für die Belüftung wurden die Ergebnisse dieser Arbeit herangezogen. Der geringste prozentuale Methanschluß bezogen auf die Aufreinigungsleistung wird bei einer Belüftungsdauer von fünf Minuten erreicht (vergleiche Tabelle 5.7 „Vergleich des Methanschlußes zur Aufreinigungsleistung durch die Belüftung“ auf Seite 121). Die Aufreinigungsleistung bei 48 Intervallen war in Bezug zu dem eingesetzten Begasungsvolumen geringer als bei 24 Intervallen, weshalb diese für die Berechnung gewählt wurden. Wie in Kapitel 5.8.2 „Kohlenstoffdioxidaustrag“ erläutert, wurde ein Volumenstrom von 1,8 l/min gewählt. Als Rohgasvolumen wurde das Biogasvolumen der unbelüfteten Reaktoren herangezogen. In Tabelle 5.8 sind die für die Berechnung notwendigen Daten dargestellt. Mit Hilfe dieser Daten wurde ein Belüftungsbedarf von 7,2 l/l<sub>Rohgas</sub> errechnet. Dieser Luftbedarf muss aufgewendet werden, um das Biogas von 60 % auf 75 % aufzureinigen.

Tabelle 5.8: Ausgangsdaten zur Berechnung des Energieverbrauchs

Parameter	Einheit	
Intervalle	24	1/d
Dauer	5	min
Luftvolumenstrom	1,8	l/min
Rohgas	30	l/d
Aufreinigung	25	%
spezifischer Luftvolumenstrom	7,2	l/l <sub>Rohgas</sub>
Belüftungsdauer	2	h/d

In Tabelle 5.9 ist exemplarisch die Berechnung des Energieverbrauchs zur Aufreinigung eines Kubikmeters Rohgas dargestellt. Der Tellerdruck errechnet sich nach der in Abbildung 5.22 dargestellten Grafik. Der eingesetzte Volumenstrom von 0,3 m<sup>3</sup>/h ist wesentlich geringer als die für die dargestellten Teller üblichen Volumenströme, so dass der Druckverlust im wesentlichen auf dem zur Öffnung der Schlitze notwendigen Druck beschränkt bleibt und der Druckverlust durch die Strömung vernachlässigbar klein ist. Für den gewählten Luft-

volumenstrom von  $0,3 \text{ m}^3/\text{h}$  wurde ein Differenzdruck von 15 mbar errechnet. Der Druck in den Rohrleitungen wird mit dem Erfahrungswert von 30 mbar angenommen [Wagner und Looock, 2009]. Der hydrostatische Druck ist abhängig von der Eintauchtiefe und ebenfalls in Tabelle 5.9 dargestellt, vereinfachend wurde eine Dichte von  $1 \text{ kg/l}$  für den Fermenterinhalt angenommen.

$$\begin{aligned}
 P &= P_{\text{hydrostatisch}} + P_{\text{Rohrleitung}} + P_{\text{Belüftungselemente}} \\
 \Rightarrow P &= 98,1 \text{ mbar}/(m \cdot h_D) + 30 \text{ mbar} + f(Q_{\text{Betrieb}}) [\text{mbar}]
 \end{aligned} \tag{5.2}$$

Mit Hilfe der Gleichung 5.2 kann die Druckdifferenz, die das Drehkolbengebläse überwinden muss, errechnet werden. Die Kupplungsleistung am Drehkolbengebläse wurde nach Gleichung 5.1 berechnet, hinzukommen die Verluste durch den Motor- und Getriebewirkungsgrad von 92 % bzw. 97 % sowie nach Wagner und Looock [2009] allgemeine Verluste von 4 %. Die aufzuwendende elektrische Leistung in Abhängigkeit der Eintauchtiefe ist in Tabelle 5.9 in der rechten äußeren Spalte aufgeführt.

Tabelle 5.9: Berechnung des Energieverbrauchs pro  $\text{m}^3_{\text{Rohgas}}$  für unterschiedliche Eintauchtiefen [Wagner und Looock, 2009]

Eintauch- tiefe [m]	Differenz- druck [mbar]	Wirkungs- grad [%]	Kupplungsleistung am Drehkolben [Wh]	Elektrische Leistung [Wh]
1,0	143	88	2,8	3
1,5	177	88	3,5	4
2,0	226	87	4,5	5
2,5	275	87	5,5	6
3,0	324	86	6,5	7
3,5	373	85	7,6	8
4,0	422	85	8,6	10
4,5	471	84	9,7	11
5,0	521	83	10,8	12
5,5	570	83	11,9	13
6,0	619	82	13,1	14
6,5	668	82	14,2	16
7,0	717	81	15,4	17
7,5	766	80	16,5	18
8,0	815	80	17,7	20

Tabelle 5.10: Vergleich der Energieverbräuche etablierter Verfahren und die Einsparmöglichkeit durch Einsatz der Zwischenbelüftung

Verfahren	maximale Aufreinigung	Aufkonzentration		Energieverbrauch				Energie- einsparung
		ausgehend von 60%-CH <sub>4</sub>	75%-CH <sub>4</sub>	von 60%-CH <sub>4</sub> bis max. Aufreinigung	von 75%-CH <sub>4</sub> bis max. Aufreinigung	für Vorreinigung von 60%-CH <sub>4</sub> auf 75%-CH <sub>4</sub> *	gesamt	
	[%]	[%]	[%]	[kWh/m <sup>3</sup> <sub>RB</sub> ]	[kWh/m <sup>3</sup> <sub>RB</sub> ]	[kWh/m <sup>3</sup> <sub>RB</sub> ]	[kWh/m <sup>3</sup> <sub>RB</sub> ]	[%]
Druckwechsel- adsorption (PSA)	90,0	50	20	0,250	0,100	0,018	0,118	52
Druckwasser- wäsche (DWW)	97,0	62	29	0,250	0,119	0,018	0,137	44
Chemische Absorption	99,0	65	32	0,06 el. + 0,50 th.	0,06 el. + 0,246 th.	0,018	0,078 el. + 0,246 th.	-30 el. + 49 th.
Physikalische Absorption	98,0	63	31	0,28 el. + 0,30 th.	0,136 el. + 0,145 th.	0,018	0,154 el. + 0,145 th.	45 el. + 48 th.
Kryogene Verfahren	99,5	66	33	0,230	0,114	0,018	0,132	41

el. = elektrisch; th. = thermisch; RB = Rohbiogas; \* bei 8 m Eintauchtiefe

In Tabelle 5.10 sind die Energieverbräuche etablierter Verfahren zur Gasaufreinigung dargestellt (siehe Kapitel 2.3.9 „Gasaufbereitungsverfahren“). Je nach Verfahren liegt die Methankonzentration im Reingas zwischen 90 % und 99,5 %, welche durch die Kohlenstoffdioxidabtrennung, ausgehend von 40 %  $\text{CO}_{2,\text{Biogas}}$ , erreicht wird. Durch das Verfahren der intermediären Belüftung werden zwar nicht so hohe Endkonzentrationen erreicht, wie durch die etablierten Verfahren, jedoch lässt sich mit dessen Hilfe die Methankonzentration von 60 % auf 75 % steigern. Dieses Verfahren kann somit als Voraufreinigungsverfahren für die anderen Verfahren dienen. Inwieweit sich dadurch Energie einsparen lässt zeigt Tabelle 5.10. Durch die höhere Eingangskonzentration des Biogases von 75 % Methan sinkt die notwendige Aufkonzentration des Methans im Rohbiogas um circa 30 %. Für die Voraufreinigung von 60 % auf 75 % Methan sind, beim energetisch ungünstigsten Fall einer Eintauchtiefe von 8 m,  $0,018 \text{ kWh/m}^3_{\text{Rohbiogas}}$  notwendig. Da es sich um eine Desorption der gelösten Gase aus dem Fermenteroutput handelt ist, eine möglichst geringe Eintauchtiefe von Vorteil, da mit zunehmenden Druck die Löslichkeit der Gase in Flüssigkeiten ansteigt (siehe Kapitel 2.2.2 „Temperaturabhängige Gasgleichgewichte“). Lediglich bei der chemischen Absorption ist die elektrische Energiebilanz schlechter, - 35 %, da für die Voraufreinigung ausschließlich elektrische Energie benötigt wird. Diese kann bei der anschließenden Endaufreinigung nicht wieder eingespart werden, da die energetisch aufwendige Regenerierung größtenteils thermisch durchgeführt wird (siehe Kapitel 2.3.9 „Gasaufbereitungsverfahren“).

### 5.13.3 Berechnung des Energieverlustes durch Methanschlupf

Durch die Belüftung der Fermenterflüssigkeit wird ein Teil des gelösten Methans ausgetrieben und konnte in der Laboranlage nicht wiedergewonnen werden. Hierdurch kommt es zu einem Minderertrag in der Methanfracht. In Abbildung 5.20 und Abbildung 5.12 ist die Veränderung der Methanfracht bzw. des Methanschlupfs in Abhängigkeit zur gewählten Belüftung dargestellt. Aus diesen Abbildungen geht hervor, dass in der Laboranlage mit einem Methanschlupf von circa 5 % zu rechnen ist bzw. mit einer aufgereinigten Methanfracht zwischen 95 % und 100 % im Vergleich zu der unbehandelten Methanfracht ge-

rechnet werden muss. In einigen Fällen konnte durch die Behandlung mehr Methan produziert werden (vergleiche Abbildung 5.20). Methan hat einen Energiegehalt von  $9,968 \text{ kWh/m}^3$ , daraus folgt bei einem fünf prozentigen Methanverlust ein Energieverlust von  $0,5 \text{ kWh/m}^3$ . Auch die anderen Verfahren haben einen Methanschluß, zum Beispiel die physikalische Absorption zwischen 1 % und 2 %. Die Verluste von bis zu 5 % sind jedoch im Vergleich recht hoch.

#### 5.13.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Für die Aufreinigung des Biogases durch Belüftung ist nur wenig Energie notwendig, wodurch dieses Verfahren als Voraufreinigung vor der abschließenden Aufreinigung zum Reingas interessant wird. Die zur Aufreinigung benötigte elektrische Energie könnte theoretisch um bis zu 50 %, je nach Vergleichsverfahren, verringert werden. Lediglich durch den in der Versuchsanlage hohen Methanschluß von circa 5 % wird die Energiebilanz verschlechtert.

# Kapitel 6

## Diskussion der Ergebnisse

Die Entwicklung eines Modellbioabfalls mit Hilfe der ganzjährig beziehbaren Substrate, Apfel, Karotte, Kartoffel, Kohl, Heu sowie Sonnenblumenöl konnte erfolgreich realisiert werden. Sowohl die Gaserträge als auch das Abbauverhalten entsprechen den erwarteten Werten. Das zuerst für die Lipidfraktion eingesetzte Fett konnte von den Mikroorganismen bei Fermentationstemperaturen von circa 30 °C nicht abgebaut werden und erwies sich damit als inert. Diese Ergebnisse sind in sofern wichtig, da sie zeigen, dass bei dem in Anhang 4 der Abfallablagerungsverordnung vom 01.03.2001 beschriebenen Verfahren zur Bestimmung des Gasbildungspotentials in 21 Tagen, kurz GB<sub>21</sub>, mit erheblichen Mindererträgen zu rechnen ist, wenn die Proben viel Fett enthalten.

Beim Vergleich der Gaserträge des Modellbioabfalls mit den aufsummierten Gaserträgen der Einzelproben konnte gezeigt werden, dass sich der Gasertrag erwartungsgemäß nicht unterscheidet, jedoch die Abbaugeschwindigkeit des Modellbioabfalls erheblich schneller ist. Die Versuche zur Bestimmung der maximalen Raumbelastung bei Gärtests zeigten einerseits, dass eine zu hohe Raumbelastung eine Versäuerung des Ansatzes zur Folge hat und diese je nach Ausprägung zu einer Verzögerung der Gasbildung bis hin zur vollständigen Inhibierung der Gasproduktion führen kann. Andererseits zeigten sie, dass eine zu geringe Raumbelastung zu Mindererträgen in der Bestimmung des Gasbildungspotentials führt, da sich im Verhältnis zum produzierten Gas prozentual mehr Gas in der Flüssigkeit löst. Deshalb sollte für begleitende Routineuntersuchungen zunächst die optimale Raumbelastung untersucht werden, um so die Aussagekraft der Bestimmung des Biogaspotentials zu erhöhen.

Der Einsatz von Wasserstoffperoxid zum Aufschluss schwer abbaubarer Substanzen und damit zur Erhöhung des Biogaspotentials erwies sich als nicht zielführend. Zum einen ist der Einsatz an Wasserstoffperoxid in den entsprechenden Mengen zu teuer, was sich eventuell durch andere Oxidationsmittel wie Ozon beheben ließe, und zum anderen führt der Aufschluss der Organik nur zu einer kurzzeitig erhöhten Biogasproduktion, welche bereits nach zwei bis drei Tagen abklingt. Der Gesamtgasertrag konnte mit Hilfe von Wasserstoffperoxid nicht gesteigert werden. Ob sich der Einsatz von Oxidationsmitteln zur kurzfristigen Verkürzung der Verweilzeit bei hohem einmaligen Chargenaufkommen lohnt, sollte in weiteren Arbeiten näher untersucht werden.

Die Zugabe von Wasserstoffperoxid führte in Vorversuchen zum vollständigen Erliegen der Biogasproduktion, so dass nach der Zugabe von Wasserstoffperoxid die Proben neu angeimpft werden mussten. Deshalb wurden zunächst Versuche zum Einfluss von gelöstem Sauerstoff auf die Biogasproduktion vorgenommen, um eventuelle Inhibierungen oder toxische Wirkungen für die Langzeitbelüftung ausschließen zu können. Die Ergebnisse zeigen sehr deutlich, dass bis zu einer Behandlungsdauer von einer Stunde mit keiner signifikanten Beeinflussung der Biogasproduktion zu rechnen ist. Erst längere Belüftungszeiten und damit Einwirkdauern von Sauerstoff auf die Mikroorganismen führten zu einem kurzzeitigen Rückgang der Biogasproduktion, hatten aber auf die Gesamtbiogasproduktion unter Berücksichtigung der Verluste durch den aeroben Organikabbau keinen Einfluss. Diese Ergebnisse konnten in den kontinuierlichen Versuchen bestätigt werden, da die belüfteten Reaktoren über einen Versuchszeitraum von mehr als 180 Tagen stabil betrieben werden konnten.

Die Belüftung des Fermenterinhalt in separaten Reaktoren führte zu einer Steigerung des Methangehalts im Biogas von circa 25 %. Durch die Entfernung eines Teils des Kohlenstoffdioxids aus dem Biogas ging das Volumen zwar zurück, jedoch konnte die Methanfracht auf ein Niveau von 95 %- 100 % im Vergleich mit den unbelüfteten Reaktoren gebracht werden. Zum Teil konnten Mehrerträge produziert werden. Inwieweit sich dieser Trend verstärken lässt, sollte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein. Da sich mit diesem Verfahren unter nicht optimaler Reaktorauslegung maximale Methankonzentrationen von 75 % erreichen ließen, kann dieses Verfahren als eine Vorbehandlung zur weiteren Aufbereitung zum Reingas dienen. Eine erste grobe Energiebilanz zeigt



schon recht deutlich, wie groß das Potential dieser Technik ist. Bis zu 50 % der Energie zur Aufreinigung zum Reingas können durch eine Verfahrenskombination von intermediärer Belüftung und etablierten Aufreinigungsverfahren eingespart werden. Der Methanschlupf von circa 5 % ist noch wesentlich zu hoch und führt zu einer negativen Gesamtenergiebilanz. Da es sich jedoch um eine nicht optimierte Versuchsanlage und um erste Versuche mit diesem neuen Verfahren handelt, ist ein großes Optimierungspotential zu erwarten.



# Kapitel 7

## Ausblick

Das Verfahren der intermediären Belüftung kann zur effizienten Biogasaufreinigung beitragen. Hierfür sind jedoch weitere Untersuchungen vor allem in Hinblick auf eine Optimierung der Belüftungseinrichtung, der Abstimmung von Belüftung und Ruhezeit sowie die Verringerung des Methanschlupfes notwendig.

Die Technologie der intermediären Belüftung wurde im Rahmen dieser Arbeit bei der Nassfermentation untersucht. Die Adaption dieser Technologie auf Trockenfermentationsverfahren insbesondere der Garagenverfahren sollte untersucht werden. Hierfür könnte der Perkolat-tank bzw. ein Teilstrom belüftet werden. Inwieweit sich die Belüftung auf die Biogasqualität auswirkt wäre besonders vor dem Hintergrund der diskontinuierlichen Prozessführung mit ihrer qualitativ schlechten Anfahrphase interessant. Des weiteren könnte die mit Kohlenstoffdioxid angereicherte Luft zum Belüften der Reaktoren vor der Toröffnung verwendet werden und somit die Explosionsgefahr minimiert werden.

Verfahrenstechnisch sind insbesondere die effiziente Belüftung des Fermenter-inhalts ebenso zu optimieren wie die Beschickung der Belüftungsröhren. Da ein Teil des Biogases aus den Röhren in der Versuchsanlage nicht gefasst werden konnte ist über eine separate Gasfassung über den Belüftungsreaktoren ebenso nachzudenken wie über eine diskontinuierliche Beschickung der Röhren. Die ist allerdings mit dem Nachteil schwankender Füllstandsstände im Reaktor verbunden und muss bautechnisch berücksichtigt und dementsprechend geplant werden. Die Reaktorgeometrie sowie Eintauchtiefe und Art der

Belüftungselemente bietet noch ein erhebliches Optimierungspotential.

Die Abluft der Versuchsanlage beinhaltet mit circa 5 % relativ viel Methan welches aufgrund seines Treibhausgaspotentials nicht unbehandelt in die Umwelt gelangen sollte. Deshalb kommt einer effizienten Luftausnutzung eine besondere Bedeutung zu. Eine Rezirkulation des Abgases zur Volumenreduktion, eine Behandlung mittels Biofilter oder Aktivkohlefilter sowie die Nutzung als Belüftungsluft zur Nachrotte sind mögliche Optionen.

# Literaturverzeichnis

- [Abdolvahab-Emminger und Benz 2005] ABDOLVAHAB-EMMINGER, Hamid ; BENZ, Christian: Physikum exakt: Das gesamte Prüfungswissen für die 1. ÄP ; 199 Tabellen ; [ideal für die neue AO]. 4., überarb. und aktualisierte Aufl. Stuttgart : Thieme, 2005. – URL <http://www.worldcat.org/oclc/76778334>. – ISBN 313107034x
- [Ahn und Forster 2002] AHN, J. H. ; FORSTER, C. F.: A comparison of mesophilic and thermophilic anaerobic upflow filters treating paper-pulp-liquors. In: Process Biochemistry 38 (2002), Nr. 2, S. 256–261. – URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THB-45NGJK3-1/2/2883ddfef6e234a8499e93c80d4842fd>. – ISSN 1359-5113
- [Ahring 2003] AHRING, Birgitte K.: Biomethanation. Berlin [etc.] : Springer, 2003. – URL <http://www.worldcat.org/oclc/608632882>. – ISBN 3-540-45839-5
- [Angelidaki und Ahring 1993] ANGELIDAKI, I. ; AHRING, B. K.: Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: the effect of ammonia. In: Applied Microbiology and Biotechnology 38 (1993), Nr. 4, S. 560–564. – URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF00242955>
- [Anthony und Casey 2011] ANTHONY, K. ; CASEY, P.: “Improving Cold Region Biogas Digester Efficiency”: Final Report – September 20, 2011. URL <http://energy-alaska.wikidot.com/psychrophiles-for-generating-heating-gas>. – Zugriffsdatum: 07.03.2012, 2011
- [Atkins u. a. 2001] ATKINS, Peter W. ; HÖPFNER, Arno ; SCHLEITZER, Anna:

- Physikalische Chemie. 3., korr. Weinheim [etc.] : Wiley-VCH, 2001. – URL <http://www.worldcat.org/oclc/717448001>. – ISBN 3527302360
- [Bauer u. a. 2008] BAUER, C. ; KORTHALS, M. ; GRONAUER, A. ; LEBUHN, M.: Methanogens in biogas production from renewable resources—a novel molecular population analysis approach. In: Water Sci Technol 58 (2008), Nr. 7, S. 1433–9. – URL <http://ukpmc.ac.uk/abstract/MED/18957756>
- [BayLfL 2010] BAYLfL: Schriftenreihe der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft. Bd. 9/2010: Knappe Flächen optimal nutzen: Futter und Substratwirtschaft optimieren ; LfL-Jahrestagung 2010 am 27. Oktober 2010 in Triesdorf ; Tagungsband. Freising-Weihenstephan, 2010
- [Bekker 2007] BEKKER, M.: Charakterisierung der anaeroben Abbaubarkeit von spezifischen organischen Stoffen: Schriftenreihe SWW - Band 125. Karlsruhe, Universität Karlsruhe, Dissertation, 2007
- [Berger u. a. 2010] BERGER, Robert ; BOTHENDORF, Erik ; KLINKERT, Volker ; MEYER-PRESCHER, Bernd: Gasnetze der Zukunft: Studie zu den Auswirkungen der Biogaseinspeisung in das Erdgasnetz auf den Netzbetrieb und Endverbraucher. Stuttgart : Fraunhofer-Verl, 2010. – URL <http://www.worldcat.org/oclc/701492399>. – ISBN 978-3-8396-0190-7
- [Bischofsberger u. a. 2005] BISCHOFBERGER, W. (Hrsg.) ; BÖHNKE, B. (Hrsg.) ; BSDOK, J. (Hrsg.) ; DICHTL, N. (Hrsg.) ; ROSENWINKEL, K. H. (Hrsg.) ; SCHRÖTER, T. (Hrsg.) ; SEYFRIED, C. F. (Hrsg.): Anaerobtechnik. 2., vollständig überarbeitete Auflage. Berlin and Heidelberg : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005 (Springer-11777 /Dig. Serial)]. – URL <http://dx.doi.org/10.1007/b137857>. – ISBN 9783540265931
- [Braun 1982] BRAUN, R.: Biogas, Methangärung organischer Abfallstoffe: Grundlagen und Anwendungsbeispiele. Wien and New York : Springer-Verlag, 1982. – URL <http://www.worldcat.org/oclc/12313154>. – ISBN 978-3-211-81705-6
- [Chan u. a. 2005] CHAN, On C. ; CLAUS, Peter ; CASPER, Peter ; ULRICH, Andreas ; LUEDERS, Tillmann ; CONRAD, Ralf: Vertical distribution of structure and function of the methanogenic archaeal community in Lake

- Dagow sediment. In: Environmental Microbiology 7 (2005), Nr. 8, S. 1139–1149. – URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.1462-2920.2005.00790.x>. – ISSN 1462-2920
- [Chmiel und Briechle 2006] CHMIEL, H. ; BRIECHLE, S.: Bioprozesstechnik: Einführung in die Bioverfahrenstechnik. 2., neu bearb. Aufl. München : Elsevier Spektrum Akad. Verl., 2006. – URL <http://www.gbv.de/dms/ilmenau/toc/49732170Xchmie.PDF>. – ISBN 3827416078
- [Christen 2009] CHRISTEN, Daniel S.: Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik: Handbuch für Chemiker und Verfahrensingenieure. 2., bearb. u. erg. Berlin : Springer Berlin, 2009. – URL <http://www.worldcat.org/oclc/315984396>. – ISBN 9783540889748
- [Conrad u. a. 1986] CONRAD, R. ; SCHINK, B. ; PHELPS, T. J.: Thermodynamics of H<sub>2</sub>-consuming and H<sub>2</sub>-producing metabolic reactions in diverse methanogenic environments under in situ conditions. In: FEMS Microbiology Letters 38 (1986), Nr. 6, S. 353–360. – URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378109786900133>. – ISSN 1574-6968
- [Dauber 1993] DAUBER, S.: Einflussfaktoren auf die anaeroben biologischen Abbauvorgänge. Springer Verlag Berlin, 1993
- [Dean und Lange 1999] DEAN, John A. ; LANGE, Norbert A.: Lange's handbook of chemistry. 15. New York : McGraw-Hill, 1999. – URL <http://www.worldcat.org/oclc/40213725>. – ISBN 0-07-016384-7
- [Deckwer 1985] DECKWER, Wolf-Dieter: Reaktionstechnik in Blasensäulen. 1. Frankfurt am Main and Aarau : Salle and Sauerländer, 1985. – ISBN 978-3793555407
- [Demirel und Scherer 2008] DEMIREL, Burak ; SCHERER, Paul: The roles of acetotrophic and hydrogenotrophic methanogens during anaerobic conversion of biomass to methane: a review. In: Reviews in Environmental Science and Biotechnology 7 (2008), Nr. 2, S. 173–190. – URL <http://dx.doi.org/10.1007/s11157-008-9131-1>. – ISSN 1569-1705
- [Dichtl 1984] DICHTL, N.: Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft - SIWAWI. Bd. 5: Die Stabilisation von Klärschlämmen unter besonderer

- Berücksichtigung einer zweistufigen aeroben/anaeroben Prozessführung. Bochum, 1984
- [DIN Deutsches Institut für Normung e.V. April 2012] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung des pH-Werts. April 2012
- [DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Februar 2001a] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: Charakterisierung von Schlämmen - Bestimmung des Glühverlustes der Trockenmasse. Februar 2001
- [DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Februar 2001b] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: Charakterisierung von Schlämmen - Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehalts. Februar 2001
- [Drapcho u. a. 2008] DRAPCHO, Caye M. ; NHUAN, Nghiem P. ; WALKER, Terry H.: Biofuels engineering process technology. New York : McGraw-Hill, 2008. – ISBN 978-0-07-148749-8
- [DWA 2011] DWA: Aufbereitung von Biogas: Merkblatt DWA. [Stand:] Oktober 2011. Hennef : DWA, 2011. – URL <http://www.worldcat.org/oclc/759106013>. – ISBN 9783942964067
- [Edelmann 2001] EDELMANN, W.: Biogaserzeugung und Nutzung. In: KALTSCHMITT, M. (Hrsg.) ; HARTMANN, H. (Hrsg.): Energie aus Biomasse. Berlin : Springer, 2001, S. 641–694. – ISBN 3540648534
- [Eder u. a. 2011] EDER, Barbara ; KRIEG, Andreas ; SCHULZ, Heinz: Biogas-Praxis: Grundlagen, Planung, Anlagenbau, Beispiele, Wirtschaftlichkeit. 5., überarb. Staufen bei Freiburg : Ökobuch, 2011. – URL <http://www.worldcat.org/oclc/750913877>. – ISBN 978-3-936896-60-2
- [Eikmanns und Eikmanns 2001] EIKMANNS, M. ; EIKMANNS, B.: Einfluss von Mikroorganismen auf Natur und Mensch. In: MUNK, K. (Hrsg.): Grundstudium Biologie. Heidelberg and Berlin : Spektrum Akad. Verl., 2001, S. 11–1 – 11–26. – ISBN 3827407958



- [Fallert-Müller 2005] FALLERT-MÜLLER, Angelika: Lexikon der Biochemie: In zwei Bänden. Heidelberg : Spektrum Akademischer Verlag, 2005. – URL <http://www.worldcat.org/oclc/728065199>. – ISBN 978-3827416483
- [Ferrara u. a. 1984] FERRARA, Raffaele ; BARBERIS, Renzo ; JODICE, Roberto ; VICENZINO, Enrichetta ; VANNI, Adriano: Influence of kinetics of hydrolysis, acidogenesis and methanogenesis on enhancement of the production of biogas from animal excreta. In: Agricultural Wastes 11 (1984), Nr. 2, S. 79–90. – URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0141460784900222>
- [Fitzer u. a. 1995] FITZER, Erich ; FRITZ, Werner ; EMIG, Gerhard: Technische Chemie: Einführung in die chemische Reaktionstechnik. 4. Berlin and New York : Springer, 1995. – URL <http://www.worldcat.org/oclc/34889744>. – ISBN 354059311x
- [Fleischer und Verein Deutscher Ingenieure 2001] FLEISCHER, C. ; VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE: Detaillierte Modellierung von Gas-Flüssigkeits-Reaktoren. VDI-Verlag, 2001. – URL <http://books.google.de/books?id=6MWbAAAACAAJ>. – ISBN 9783183691036
- [FNR 2006] FNR (Hrsg.): Handreichung Biogasgewinnung und -nutzung. 3. überarb. Aufl. Gülzow : Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, 2006. – ISBN 3000143335
- [Fricke und Franke 2001] FRICKE, K. ; FRANKE, H.: Biologische Verfahren zur Bio- und Grünabfallverwertung und Restabfallbehandlung. In: ATV-DVWK (Hrsg.): ATV Handbuch: Mechanische und Biologische Verfahren der Abfallbehandlung. Berlin : Ernst und Sohn Verlag, 2001
- [Fricke und Franke 2002] FRICKE, K. ; FRANKE, H.: Biologische Verfahren zur Bio- und Grünabfallverwertung und Restabfallbehandlung. In: LOLL, U. (Hrsg.): Mechanische und biologische Verfahren der Abfallbehandlung Bd. ... Berlin : Ernst & Sohn, 2002, S. –. – ISBN 3433014701
- [Fricke u. a. 2005] FRICKE, K ; HÜTTNER, A. ; BIDLINGMAIER, W: Vergärung von Bio- und Restabfällen. Heidelberg : Springer Verlag Berlin, 2005 (Anaerobtechnik)

- [Fricke u. a. 2010] FRICKE, K. ; KUGELSTADT, O. ; HILLEBRECHT, K.: Abfallwirtschaftskonzept für die Stadt Braunschweig 2009. Braunschweig, 2010
- [Fricke u. a. 2002] FRICKE, K. ; NIESAR, M. ; EINZMANN, U. ; MÜLLER, W. ; TURK, T.: Abfallmengen und -qualitäten für biologische Verwertungs- und Behandlungsverfahren. In: LOLL, U. (Hrsg.): Mechanische und biologische Verfahren der Abfallbehandlung Bd. ... Berlin : Ernst & Sohn, 2002. – ISBN 3433014701
- [Gallert und Winter 1997] GALLERT, C. ; WINTER, J.: Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of source-sorted organic wastes: effect of ammonia on glucose degradation and methane production. In: Applied Microbiology and Biotechnology 48 (1997), Nr. 3, S. 405–410. – URL <http://www.springerlink.com/content/x9r3dndvbb944fk3/>
- [Gannoun u. a. 2009] GANNOUN, H. ; BOUALLAGUI, H. ; OKBI, A. ; SAYADI, S. ; HAMDY, M.: Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of biologically pretreated abattoir wastewaters in an upflow anaerobic filter. In: Journal of Hazardous Materials 170 (2009), Nr. 1, S. 263–271. – URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TGF-4W6YJ90-1/2/b4285db4637efa38e018470c50a526ff>. – ISSN 0304-3894
- [Hagmann u. a. 2008] HAGMANN, M. ; GRAF, K. ; HESSE, E. ; SAS HAGMANN GMBH (Hrsg.): Faulgasreinigung vor der Gasverwertung in Blockheizkraftwerken. 2008. – URL [www.dwa-bw.de/nachbar/klaeranlagen/dl/2008.../filderstadt.pdf](http://www.dwa-bw.de/nachbar/klaeranlagen/dl/2008.../filderstadt.pdf). – Zugriffsdatum: 16.04.2012
- [Harper und Pohland 1986] HARPER, Stephen R. ; POHLAND, Frederick G.: Recent developments in hydrogen management during anaerobic biological wastewater treatment. In: Biotechnology and Bioengineering 28 (1986), Nr. 4, S. 585–602. – URL <http://dx.doi.org/10.1002/bit.260280416>. – ISSN 1097-0290
- [Hoffmann 2003] HOFFMANN, M. ; VDI VEREIN DEUTSCHER INGENIEU-

- RE (Hrsg.): Trockenfermentation in der Landwirtschaft – Entwicklung und Stand, Biogas- Energieträger der Zukunft. 2003
- [Jäckel 2002] JÄCKEL, K.: Managementunterlage Landwirtschaftliche Biogaserzeugung und –verwertung. 2002. – URL [http://www.smul.sachsen.de/lfl/publikationen/jsp/inhalt.jsp?seite=detail&pub\\_id=52](http://www.smul.sachsen.de/lfl/publikationen/jsp/inhalt.jsp?seite=detail&pub_id=52). – Zugriffsdatum: März 2012
- [Kadam und Boone ] KADAM, P. C. ; BOONE, D. R.: Influence of pH on ammonia accumulation and toxicity in halophilic, methylotrophic methanogens. In: Applied and environmental microbiology Bd. 62. Washington : American Society for Microbiology, S. 4486–4492
- [Kaltschmitt und Hartmann 2001] KALTSCHMITT, M. (Hrsg.) ; HARTMANN, H. (Hrsg.): Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren. Berlin : Springer, 2001. – URL <http://www.gbv.de/dms/bs/toc/322305454.pdf>. – ISBN 3540648534
- [Kaltschmitt u.a. 2003] KALTSCHMITT, M. ; MERTEN, D. ; FRÖHLICH, N. ; NILL, M. ; WBGU (Hrsg.): Energiegewinnung aus Biomasse: Externe Expertise für das WBGU-Hauptgutachten 2003 "Welt im Wandel: Energiewende zur Nachhaltigkeit". 2003. – URL [http://www.wbgu.de/wbgu\\_jg2003\\_ex04.pdf](http://www.wbgu.de/wbgu_jg2003_ex04.pdf)
- [Karakashev u.a. 2005] KARAKASHEV, D. ; BATSTONE, D. ; ANGELIDAKI, I.: Influence of Environmental Conditions on Methanogenic Compositions in Anaerobic Biogas Reactors. In: Applied and environmental microbiology Bd. 71. Washington : American Society for Microbiology, 2005, S. 331–338
- [Karakashev u.a. ] KARAKASHEV, D. ; BATSTONE, D. ; TRABLY, E. ; ANGELIDAKI, I.: Influence of environmental conditions on methanogenic compositions in anaerobic biogas reactors. In: Applied and environmental microbiology Bd. 72. Washington : American Society for Microbiology, S. 5138–5141
- [Klocke u.a. 2008] KLOCKE, Michael ; NETTMANN, Edith ; BERGMANN, Ingo ; MUNDT, Kerstin ; SOUIDI, Khadidja ; MUMME, Jan ; LINKE, Bernd: Characterization of the methanogenic Archaea within two-phase

- biogas reactor systems operated with plant biomass. In: Systematic and Applied Microbiology 31 (2008), Nr. 3, S. 190–205. – URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0723202008000222>. – ISSN 0723-2020
- [Koster 1986] KOSTER, Iman W.: Characteristics of the pH-influenced adaptation of methanogenic sludge to ammonium toxicity. In: Journal of Chemical Technology & Biotechnology 36 (1986), Nr. 10, S. 445–455. – URL <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.280361003>. – ISSN 1097-4660
- [Kranert und Cord-Landwehr 2010] KRANERT, Martin ; CORD-LANDWEHR, Klaus: Einführung in die Abfallwirtschaft. In: Einführung in die Abfallwirtschaft (2010). – URL <http://www.worldcat.org/oclc/699657475>
- [Krause u. a. 2008] KRAUSE, Lutz ; DIAZ, Naryttza N. ; EDWARDS, Robert A. ; GARTEMANN, Karl-Heinz ; KRÖMEKE, Holger ; NEUWEGER, Heiko ; PÜHLER, Alfred ; RUNTE, Kai J. ; SCHLÜTER, Andreas ; STOYE, Jens ; SZCZEPANOWSKI, Rafael ; TAUCH, Andreas ; GOESMANN, Alexander: Taxonomic composition and gene content of a methane-producing microbial community isolated from a biogas reactor: Genome Research in the Light of Ultrafast Sequencing Technologies. In: Journal of Biotechnology 136 (2008), Nr. 1–2, S. 91–101. – URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168165608002629>. – ISSN 0168-1656
- [Kremer und Schulz 2011] KREMER, Bruno P. ; SCHULZ, Andreas: Basiswissen Physik, Chemie und Biochemie: Vom Atom bis zur Atmung - für Biologen, Mediziner und Pharmazeuten : mit 64 Tabellen. 2., überarb. und erw. Berlin [u.a.] : Springer, 2011. – URL <http://www.worldcat.org/oclc/704502417>. – ISBN 9783642107665
- [Krogmann 1994] KROGMANN, Uta: Kompostierung: Grundlagen zur Einsammlung und Behandlung von Bioabfällen unterschiedlicher Zusammensetzung. Bonn : Economica, 1994. – URL <http://www.worldcat.org/oclc/31619630>. – ISBN 3870810041
- [Kroiss 1985] KROISS, H.: Anaerobe Abwasserbehandlung. Bd. 62: Wiener Mitteilungen. 1985

- [Kroiss und Svardal 2005] KROISS, H. ; SVARDAL, K.: Einflussfaktoren auf die anaeroben biologischen Abbauvorgänge. In: BISCHOFBERGER, W. (Hrsg.) ; BÖHNKE, B. (Hrsg.) ; BSDOK, J. (Hrsg.) ; DICHTL, N. (Hrsg.) ; ROSENWINKEL, K. H. (Hrsg.) ; SCHRÖTER, T. (Hrsg.) ; SEYFRIED, C. F. (Hrsg.): Anaerobtechnik. Berlin and Heidelberg : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005 (Springer-11777 /Dig. Serial]), S. 49–86. – ISBN 9783540265931
- [Kugelstadt u. a. 2009] KUGELSTADT, O. ; FRICKE, K. ; SCHWARZ F.: Optionen zur Verwertung von Siebresten aus Bio- und Grünabfallkompostanlagen. In: BERGS, C.-G (Hrsg.) ; KOSAK, G. (Hrsg.) ; WALLMANN, R. (Hrsg.) ; FRICKE, K. (Hrsg.): Chancen und Grenzen der stofflichen Verwertung. Weimar, 2009
- [Kunst 2005] KUNST, S.: Mikrobiologische Grundlagen. In: BISCHOFBERGER, W. (Hrsg.) ; BÖHNKE, B. (Hrsg.) ; BSDOK, J. (Hrsg.) ; DICHTL, N. (Hrsg.) ; ROSENWINKEL, K. H. (Hrsg.) ; SCHRÖTER, T. (Hrsg.) ; SEYFRIED, C. F. (Hrsg.): Anaerobtechnik. Berlin and Heidelberg : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005 (Springer-11777 /Dig. Serial]), S. 23–48. – ISBN 9783540265931
- [Langhans 1997] LANGHANS, G.: Reale Werte. In: Müllmagazin 1 (1997), Nr. 97, S. 30–33, zitiert in [Loll 2002]
- [Langhans 1999] LANGHANS, G.: Welche Vorteile bringt die Vergärung mit getrennter Hydrolyse. In: EntsorgungsPraxis (1999), Nr. 10/99, S. 26–31
- [Latscha und Klein 2002] LATSCHA, Hans P. ; KLEIN, Helmut A.: Anorganische Chemie: Mit 37 Tabellen. 8., vollständig überarb. Berlin [u.a.] : Springer, 2002. – URL <http://www.worldcat.org/oclc/174868917>. – ISBN 3540429387
- [Lebuhn 2008] LEBUHN, M.: Biogas production from mono-digestion of maize silage-long-term process stability and requirements. In: Water science and technology 58 (2008), Nr. 8, S. 1645–1652. – ISSN 0273-1223
- [Leclerc u. a. 2004] LECLERC, Marion ; DELGÈNES, Jean-Philippe ; GODON, Jean-Jacques: Diversity of the archaeal community in 44 anaerobic digesters

- as determined by single strand conformation polymorphism analysis and 16S rDNA sequencing. In: Environmental Microbiology 6 (2004), Nr. 8, S. 809–819. – URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.1462-2920.2004.00616.x>. – ISSN 1462-2920
- [Mackie und Bryant ] MACKIE, R. I. ; BRYANT, M. P.: Metabolic activity of fatty acid-oxidizing Bacteria and the contribution of acetate, propionate, butyrate, and CO<sub>2</sub> to methanogenesis in cattle waste at 40 and 60°C. In: Applied and environmental microbiology Bd. 41. Washington : American Society for Microbiology, S. 1363–1373
- [Madigan u. a. 2001] MADIGAN, Michael T. ; MARTINKO, John M. ; PARKER, Jack ; BROCK, Thomas D. ; GOEBEL, Werner: Mikrobiologie. Berlin [u.a.] : Spektrum Akad. Verl., 2001. – URL <http://www.worldcat.org/oclc/48726397>. – ISBN 3827405661
- [McCarty P.L. und Smith D.P. 1986] MCCARTY P.L. ; SMITH D.P.: Anaerobic wastewater treatment. In: Environmental Science Bd. 20. 1986, S. 1200–1206
- [McHugh u. a. 2003] MCHUGH, Sharon ; CARTON, Micheal ; MAHONY, Thérèse ; O'FLAHERTY, Vincent: Methanogenic population structure in a variety of anaerobic bioreactors. In: FEMS Microbiology Letters 219 (2003), Nr. 2, S. 297–304. – URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-1097\(03\)00055-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-1097(03)00055-7). – ISSN 1574-6968
- [Nettmann u. a. 2009] NETTMANN, E. ; BERGMANN, I. ; KLOCKE, M.: Methanogene Archaea in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. In: BAYERISCHE LANDESANSTALT FÜR LANDWIRTSCHAFT (LFL) (Hrsg.): Internationale Wissenschaftstagung Biogas Science 2009 Bd. 2. Freising-Weihenstephan, 2009, S. 303–318
- [Ory u. a. 1999] ORY, I. d. ; ROMERO, L.E ; CANTERO, D.: Laboratory scale equipment for the determination of kLa in bio-reactors. In: Bioprocess and Biosystems Engineering 20 (1999), Nr. 1, S. 73–75
- [Otten 2007] OTTEN, K.E: Auslegung eines Strömungsreaktors mit

- keramischen Monolithen zur Sauerstoffversorgung von immobilisierten aeroben Mikroorganismen. Aachen, RWTH Aachen, Dissertation, 2007
- [Ottow und Bidlingmaier 1997] OTTOW, J. C. G. (Hrsg.) ; BIDLINGMAIER, W. (Hrsg.): Umweltbiotechnologie. Stuttgart : Fischer, 1997. – URL <http://www.gbv.de/dms/goettingen/225742985.pdf>. – ISBN 3827407710
- [Palmowski u. a. 2000] PALMOWSKI, L. ; MÜLLER, J. ; SCHWEDES, J.: Zerkleinerung organischer Feststoffe zur Erhöhung der Bioverfügbarkeit. In: Chemie Ingenieur Technik 72 (2000), Nr. 5, S. 483–487. – URL [http://dx.doi.org/10.1002/1522-2640\(200005\)72:5<483::AID-CITE483>3.0.CO;2-3](http://dx.doi.org/10.1002/1522-2640(200005)72:5<483::AID-CITE483>3.0.CO;2-3). – ISSN 1522-2640
- [Polster und Brummack 2006] POLSTER, A. ; BRUMMACK, J. ; FAKULTÄT MASCHINENWESEN, Institut für Verfahrenstechnik und U. (Hrsg.): Verbesserung von Entschwefelungsverfahren in landwirtschaftlichen Biogasanlagen: Abschlussbericht. 2006
- [Ramesohl und Arnold 2005] RAMESOHL, S. ; ARNOLD, K. ; INSTITUT FÜR ENERGETIK UND UMWELT GGBH (Hrsg.): Analyse und Bewertung der Nutzungsmöglichkeiten von Biomasse: Band 2: Biomassepotenziale in Deutschland, Nutzungstechniken und ökonomisch-ökologische Bewertung ausgewählter Nutzungspfade (IE Leipzig): Untersuchung im Auftrag von BGW und DVGW. 2005. – URL [http://www.biogaseinspeisung.de/download/Endbericht-Band2\\_IEL.pdf](http://www.biogaseinspeisung.de/download/Endbericht-Band2_IEL.pdf). – Zugriffsdatum: 25.08.2009
- [Rau und Graßl 2011] RAU, U. ; GRASSL, W.: Technische Biochemie: Skript. Braunschweig, TU Braunschweig, Dissertation, 2011
- [Reineke und Schlömann 2007] REINEKE, W. ; SCHLÖMANN, M.: Umweltmikrobiologie. 1. Aufl. München : Elsevier Spektrum Akad. Verl., 2007. – URL <http://www.gbv.de/dms/hebis-darmstadt/toc/124070035.pdf>. – ISBN 9783827413468
- [Riedel 2004] RIEDEL, E.: Allgemeine und anorganische Chemie: Lehrbuch für Studenten mit Nebenfach Chemie. 8., überarb. Aufl. Berlin : de Gruyter, 2004 (De-Gruyter-Lehrbuch). – URL <http://www.gbv.de/dms/ilmenau/toc/387029850.PDF>. – ISBN 3110181460

- [Rossol u. a. 2003] ROSSOL, D. ; SCHMELZ, K. G. ; HOHMANN, R.: Siloxane im Faulgas. In: Korrespondenz Abwasser, KA-Abwasser, Abfall 50 (2003), Nr. 8, S. 1043–1051
- [Schattauer und Weiland 2006] SCHATTAUER, A. ; WEILAND, P.: Grundlagen der anaeroben Fermentation. In: FNR (Hrsg.): Handreichung Biogasgewinnung und -nutzung. Gülzow : Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, 2006, S. 25–35. – ISBN 3000143335
- [Scherer 2001] SCHERER, P. A.: Mikrobiologie der Vergärung von festen Abfallstoffen. In: KÄMPFER, P. (Hrsg.) ; WEISSENFELS, W. D. (Hrsg.): Biologische Behandlung organischer Abfälle. Berlin : Springer, 2001, S. 45–80. – ISBN 35404191526990
- [Schlegel u. a. 2007] SCHLEGEL, H. G. ; FUCHS, G. ; EITINGER, T.: Allgemeine Mikrobiologie: 53 Tabellen. 8., vollst. überarb. und erw. Aufl. Stuttgart : Thieme, 2007. – URL <http://www.gbv.de/dms/ilmenau/toc/516656325fuchs.PDF>. – ISBN 3134446081
- [Schlegel 1992] SCHLEGEL, Hans G.: Allgemeine Mikrobiologie: 41 Tabellen. 7., überarb. Stuttgart [u.a.] : Thieme, 1992. – URL <http://www.worldcat.org/oclc/231277822>. – ISBN 978-3134446074
- [Schulte-Schulze Berndt 2008] SCHULTE-SCHULZE BERNDT, A.: Biogasaufbereitung mit der Druckwechseladsorption. In: INSTITUT FÜR SOLARE ENERGIEVERSORGUNGSTECHNIK VEREIN AN DER UNIVERSITÄT KASSEL E.V. (ISET) (Hrsg.): Biogasaufbereitung zu Biomethan. Niestal : Silber Druck, 2008
- [Siems und Krämer 2005] SIEMS, W. ; KRÄMER, K.: Oxidativer Stress und Pharmaka. Eschborn : Govi-Verlag, 2005. – URL <http://www.worldcat.org/oclc/69105011>. – ISBN 377411028x
- [Sonnleitner 1983] SONNLEITNER, B.: Biotechnology of Thermophilic Bacteria — Growth, Products, and Application. In: FIECHTER, A. (Hrsg.): microbial activities. Berlin : Springer-Verlag, 1983, S. 69–139. – ISBN 3540127917



- [Steinegger 2010] STEINEGGER, Ernst: Pharmakognosie - Phytopharmazie: Mit 182 Tabellen. 9., überarb. und aktualisierte Aufl. Heidelberg : Springer, 2010. – URL <http://www.worldcat.org/oclc/608580417>. – ISBN 9783642009624
- [Stottmeister 2003] STOTTMEISTER, Ulrich: Biotechnologie zur Umweltentlastung. Stuttgart : Teubner, 2003. – URL <http://www.worldcat.org/oclc/53376501>. – ISBN 978-3519004127
- [Tidden 2003] TIDDEN, F.: Leistungsmerkmale und Grenzen der mehrphasigen anaeroben Behandlung kommunaler Bioabfälle. In: BERICHTE-WASSERGUTE UND ABFALLWIRTSCHAFT TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN BERICHTSHEFT 176 (2003)
- [Urban u.a. 2009] URBAN, W. ; LOHMANN, H. ; GIROD, K.: Technologien und Kosten der Biogasaufbereitung und Einspeisung in das Erdgasnetz. Ergebnisse der Markterhebung 2007-2008. In: FRAUNHOFER UMSICHT (Hrsg.): Abschlussbericht für das BMBF-Verbundprojekt "Biogaseinspeisung" Bd. 4. Oberhausen, 2009, S. 1–104
- [VDI 2006] VDI: Vergärung organischer Stoffe - Substratcharakterisierung, Probenahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuche. 2006
- [Voet u.a. 2010] VOET, Donald ; BECK-SICKINGER, Annette ; VOET, Judith G. ; PRATT, Charlotte W.: Lehrbuch der Biochemie. 2., aktualisierte und erw. Weinheim : Wiley VCH, 2010. – URL <http://www.worldcat.org/oclc/654365920>. – ISBN 3-527-29249-7
- [Voß 2006] VOSS, S.: Charakterisierung von Stoffen hinsichtlich ihres Gasertrages bei anaerober Behandlung durch die Parameter Kohlenhydrate, Fett und Eiweiß. Weimar, Bauhaus-Universität Weimar, Dissertation, 2006
- [Wagner und Loock 2009] WAGNER, M. ; LOOCK, P. ; TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT (Hrsg.): Wissenschaftliche Erforschung der Ursachen der Belagsbildung auf Membrandruckluftbelüftungselementen in Abwasserreinigungsanlagen und Ableitung von Maßnahmen zur Behebung: Abschlussbericht für die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU), Projekt

Nr. 20326. 2009. – URL <http://www.iwar.bauing.tu-darmstadt.de>. –  
Zugriffsdatum: 24.07.2012

[Wallmann und Fricke 2002] WALLMANN, R. ; FRICKE, K.: Energiebilanz bei der Verwertung von Bio- und Grünabfällen und bei der mechanisch-biologischen Restabfallbehandlung. In: LOLL, U. (Hrsg.): Mechanische und biologische Verfahren der Abfallbehandlung Bd. ... Berlin : Ernst & Sohn, 2002, S. 385–388. – ISBN 3433014701

[Weiland 2001a] WEILAND, P.: Grundlagen der Methangärung - Biologie und Substrate. In: VDI (Hrsg.): Biogas als regenerative Energie - Stand und Perspektiven. Düsseldorf : VDI Verlag GmbH, 2001, S. 19–32

[Weiland 2001b] WEILAND, P. (Hrsg.): Grundlagen der Methangärung, Biogas als regenerative Energiequelle - Stand und Perspektiven. Düsseldorf : VDI Verlag GmbH, 2001

[Weiland 2001c] WEILAND, P.: Verfahrenstechnik der anaeroben Behandlung organischer Abfälle. In: KÄMPFER, P. (Hrsg.) ; WEISSENFELS, W. D. (Hrsg.): Biologische Behandlung organischer Abfälle. Berlin : Springer, 2001, S. 99–122. – ISBN 35404191526990

[Weiland und Rieger 2001] WEILAND, P. ; RIEGER, C.: Wissenschaftliches Messprogramm zur Bewertung von Biogasanlagen im Landwirtschaftlichen Bereich: FNR-FKZ:00NR179; 3. Zwischenbericht. 2001

[Weiland und Rieger 2006] WEILAND, P. ; RIEGER, C.: Prozessstörungen frühzeitig erkennen. In: FACHVERBAND BIOGAS E.V., Claudius da Costa Gomez (. (Hrsg.): Biogas Journal Bd. 4/2006. Freisingen, 2006, S. 18–10

[Weiß und Brückner 2008] WEISS, D. ; BRÜCKNER, C.: Schriftenreihe. Bd. 19/2008: Biomasseaufbereitung zur Vergärung. Sächsische Landesanstalt für Landwirtschaft, 2008

[Wellinger 1991] WELLINGER, A.: Biogas-Handbuch: Grundlagen, Planung, Betrieb landwirtschaftlicher Anlagen. 2., stark überarb. Aufl. Aarau : Wirz, 1991. – ISBN 385983035X

- [Zverlov u. a. 2010] ZVERLOV, Vladimir V. ; HIEGL, Wolfgang ; KÖCK, Daniela E. ; KELLERMANN, Josef ; KÖLLMEIER, Tanja ; SCHWARZ, Wolfgang H.: Hydrolytic bacteria in mesophilic and thermophilic degradation of plant biomass. In: Engineering in Life Sciences 10 (2010), Nr. 6, S. 528–536.  
– URL <http://dx.doi.org/10.1002/elsc.201000059>. – ISSN 1618-2863



# Anhang A

## Abbildungsanhang

### A.1 Gasbildungspotentiale der Einzelkomponenten

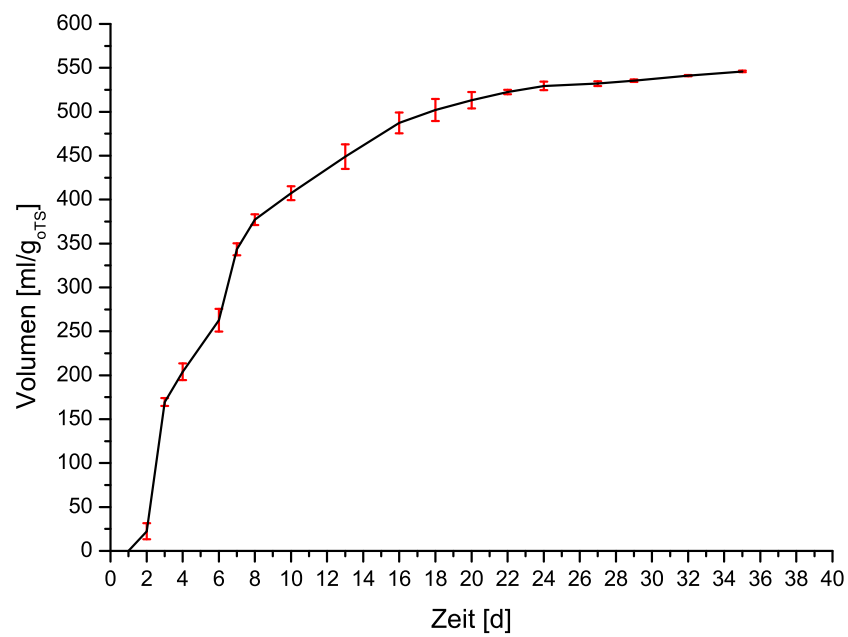


Abbildung A.1: Gasbildungspotential Apfel

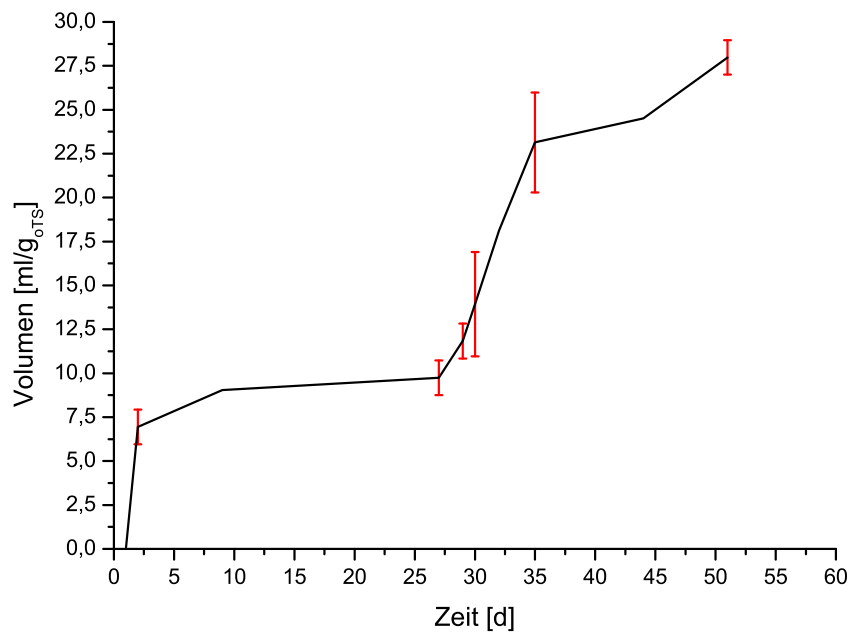


Abbildung A.2: Gasbildungspotential Fett

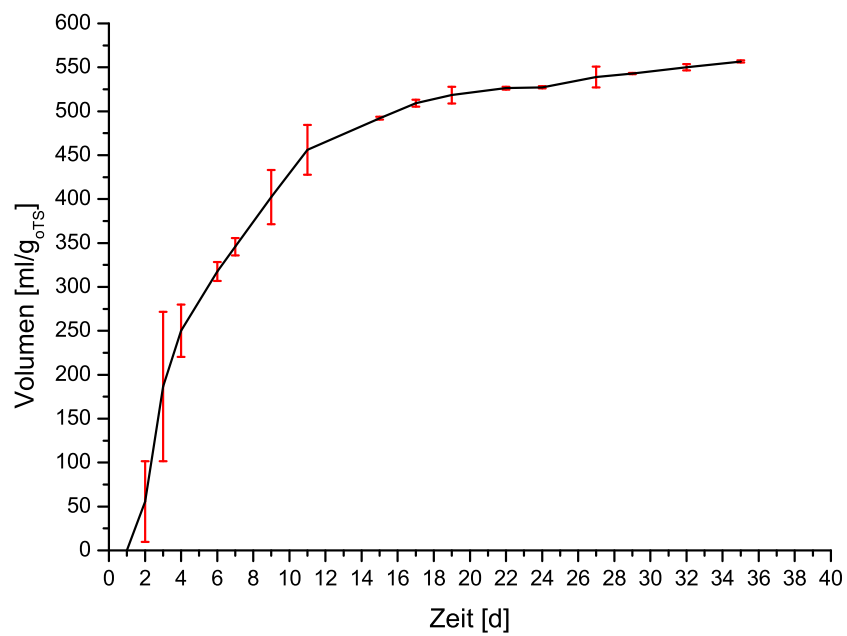


Abbildung A.3: Gasbildungspotential Karotte

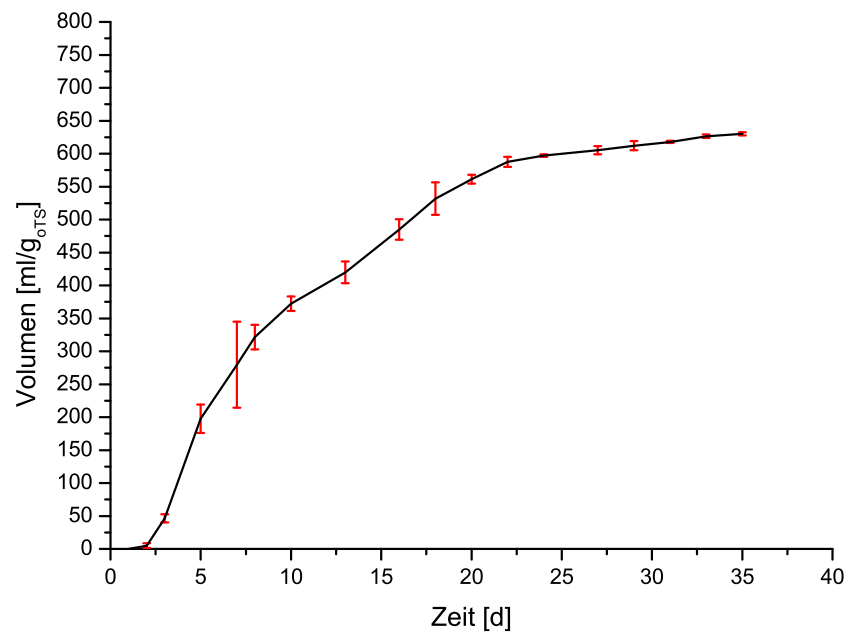


Abbildung A.4: Gasbildungspotential Kartoffel

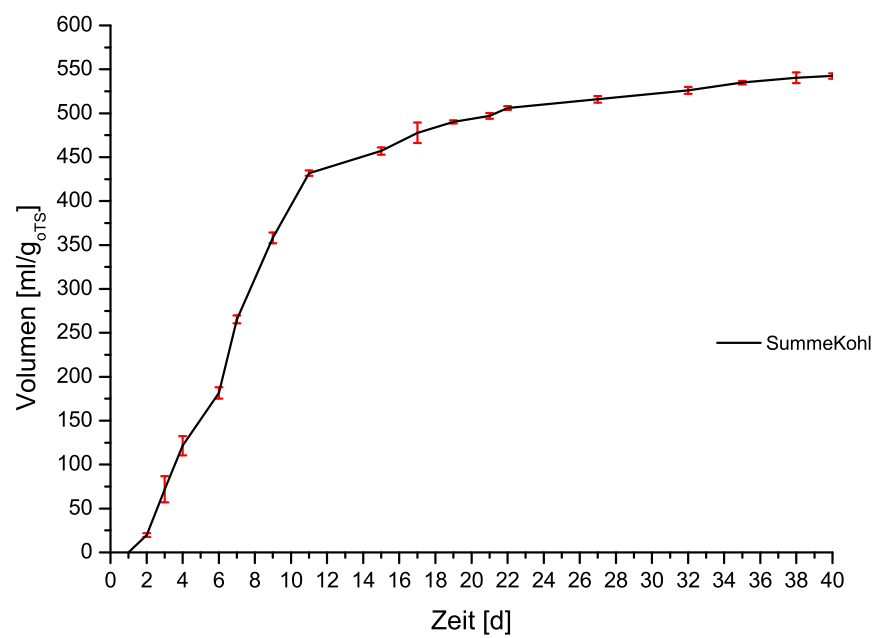


Abbildung A.5: Gasbildungspotential Kohl

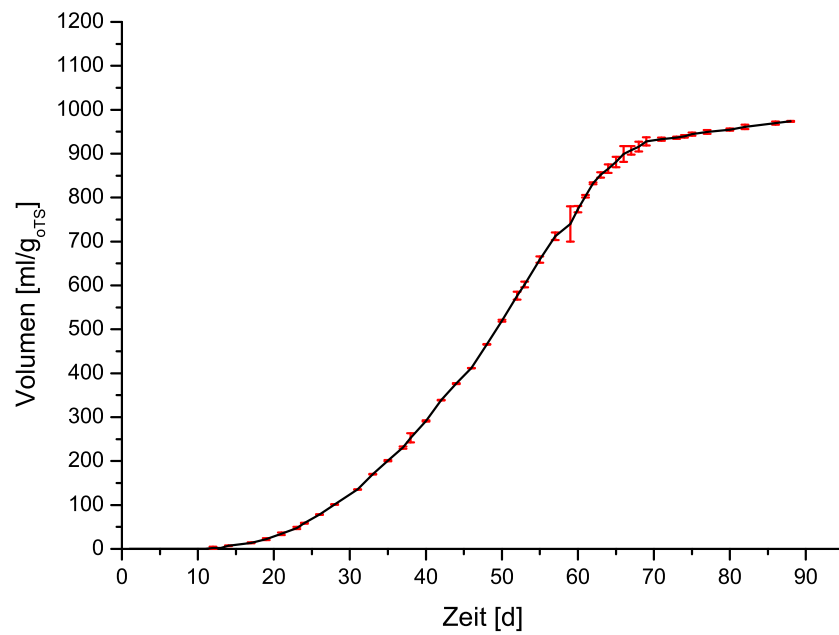


Abbildung A.6: Gasbildungspotential Öl

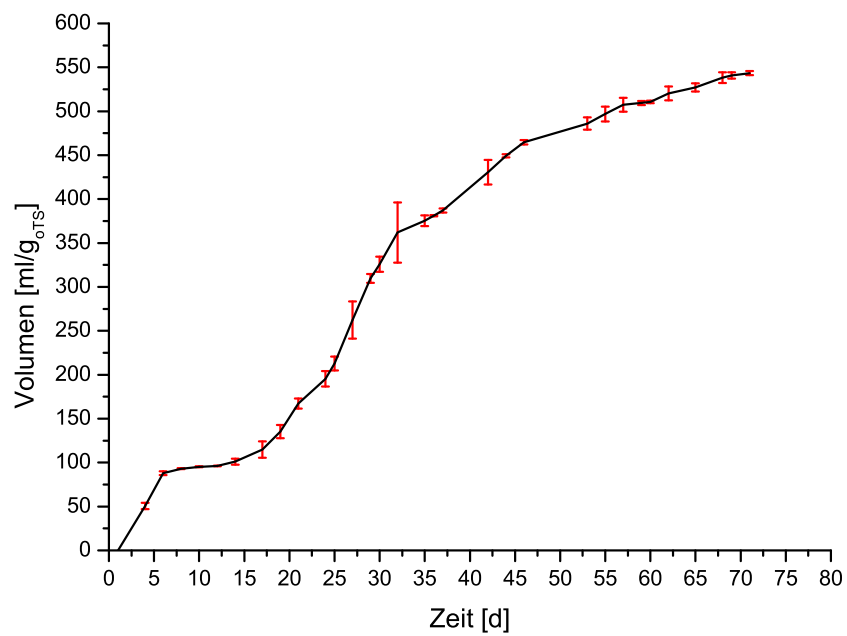


Abbildung A.7: Gasbildungspotential Stroh



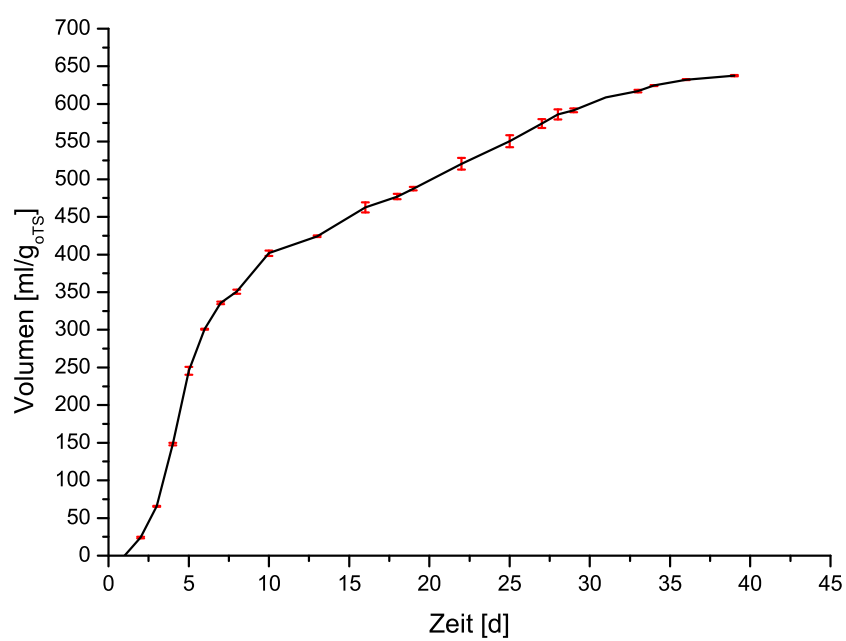


Abbildung A.8: Gasbildungspotential Modellbioabfall

## A.2 Gasbildungspotentiale bei unterschiedlichen Raumbelastungen

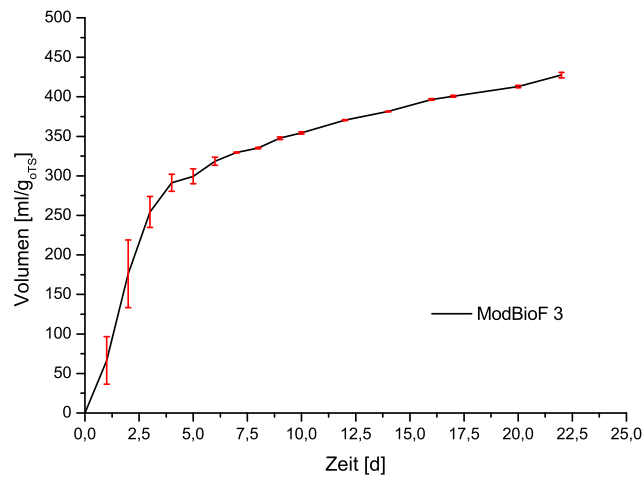


Abbildung A.9: Gasbildungspotential des Modellbioabfalls mit Fett bei einer Raumbelastung von  $3 \text{ g}_{oTS}/l$

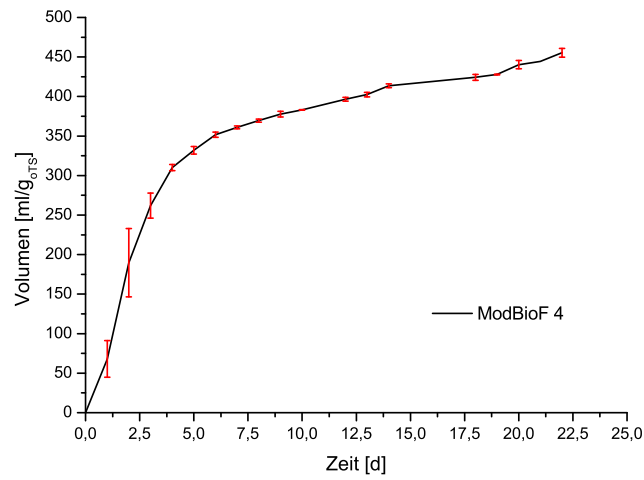


Abbildung A.10: Gasbildungspotential des Modellbioabfalls mit Fett bei einer Raumbelastung von  $4 \text{ g}_{oTS}/l$

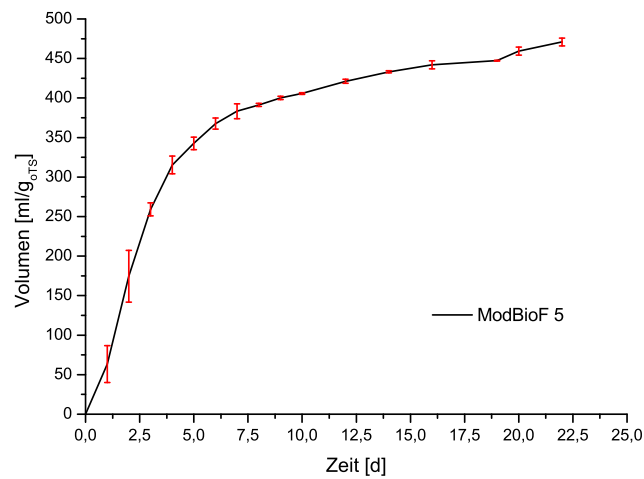


Abbildung A.11: Gasbildungspotential des Modellbioabfalls mit Fett bei einer Raumbelastung von  $5 \text{ g}_{oTS}/l$

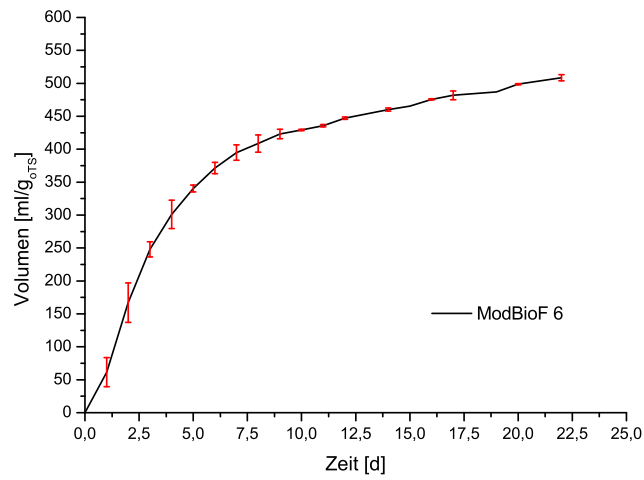


Abbildung A.12: Gasbildungspotential des Modellbioabfalls mit Fett bei einer Raumbelastung von 6 g<sub>oTS</sub>/l

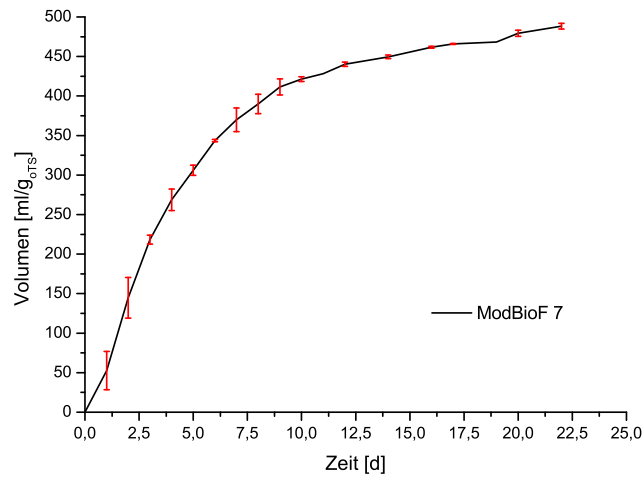


Abbildung A.13: Gasbildungspotential des Modellbioabfalls mit Fett bei einer Raumbelastung von 7 g<sub>oTS</sub>/l

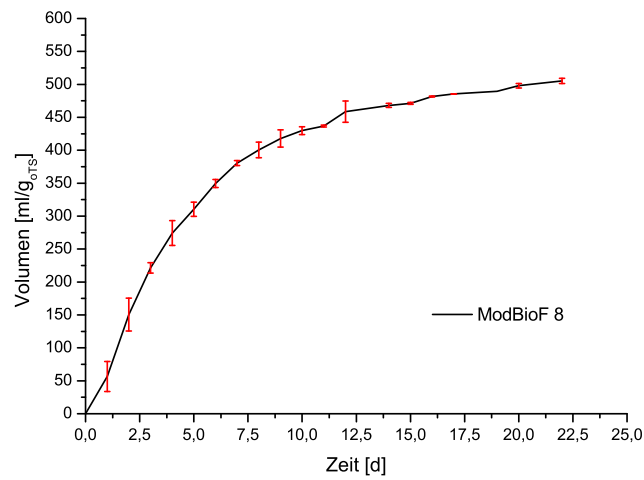


Abbildung A.14: Gasbildungspotential des Modellbioabfalls mit Fett bei einer Raumbelastung von 8 g<sub>oTS</sub>/l

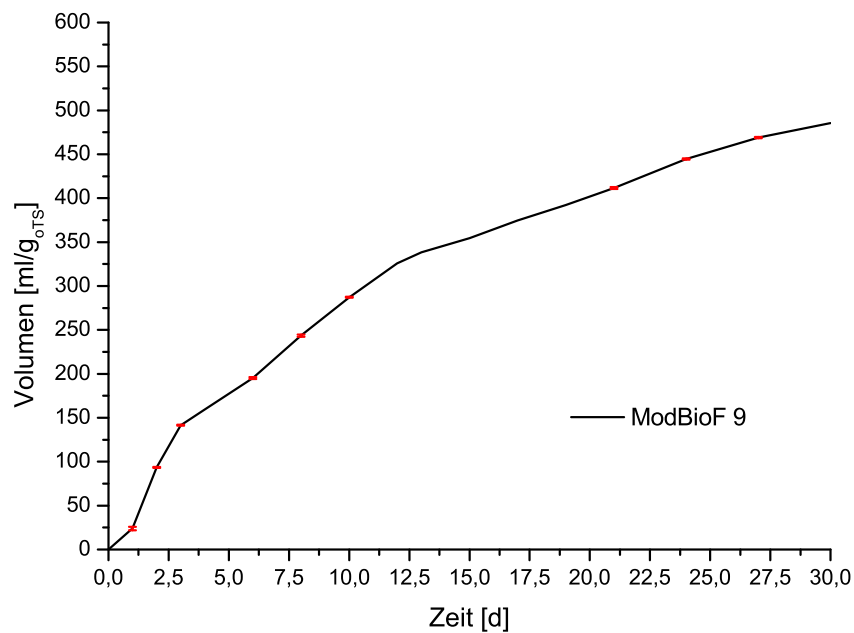


Abbildung A.15: Gasbildungspotential des Modellbioabfalls mit Fett bei einer Raumbelastung von 9 g<sub>oTS</sub>/l

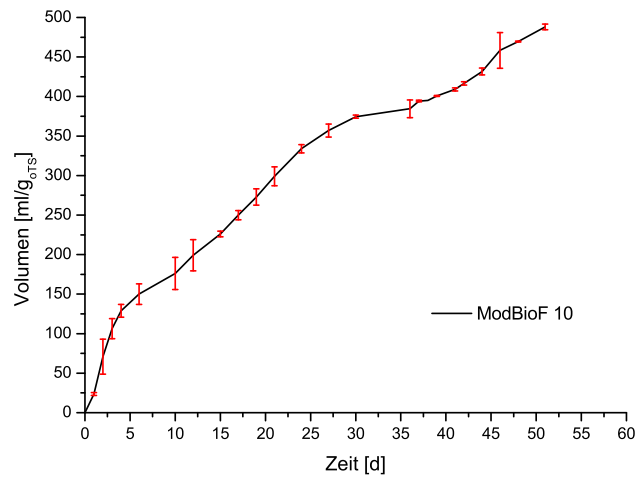


Abbildung A.16: Gasbildungspotential des Modellbioabfalls mit Fett bei einer Raumbelastung von  $10 \text{ g}_{oTS}/l$

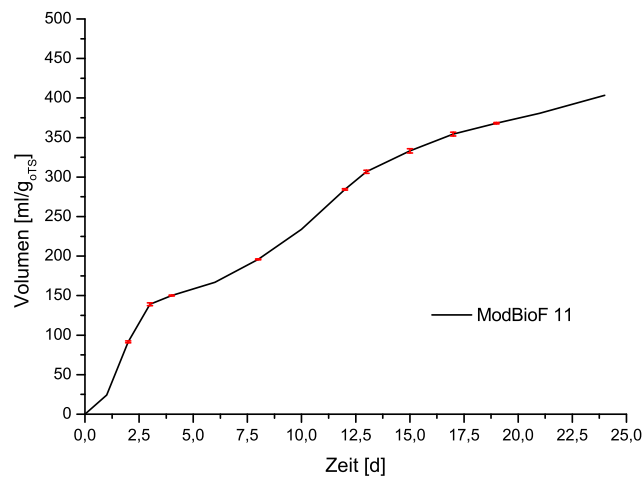


Abbildung A.17: Gasbildungspotential des Modellbioabfalls mit Fett bei einer Raumbelastung von  $11 \text{ g}_{oTS}/l$

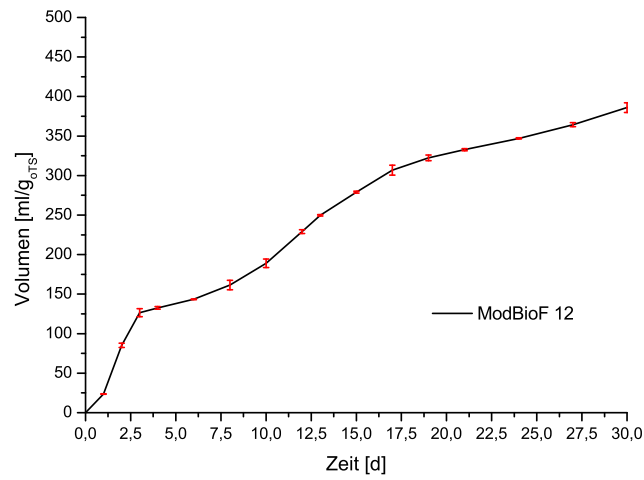


Abbildung A.18: Gasbildungspotential des Modellbioabfalls mit Fett bei einer Raumbelastung von  $12 \text{ g}_{oTS}/l$

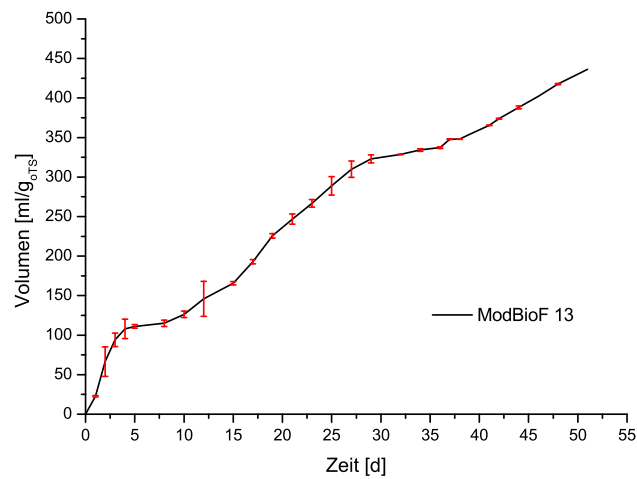


Abbildung A.19: Gasbildungspotential des Modellbioabfalls mit Fett bei einer Raumbelastung von  $13 \text{ g}_{oTS}/l$

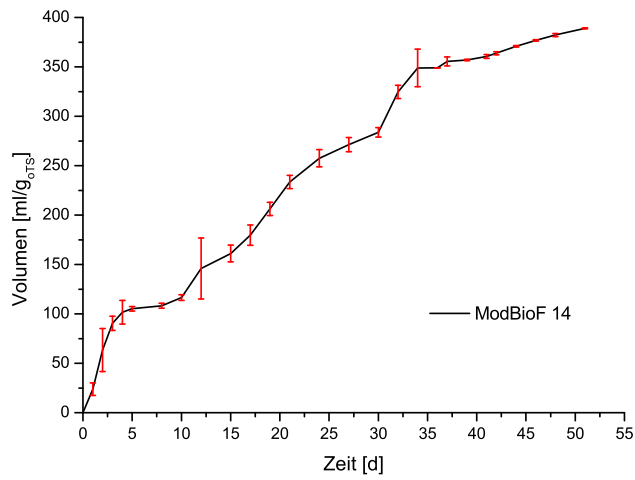


Abbildung A.20: Gasbildungspotential des Modellbioabfalls mit Fett bei einer Raumbelastung von  $14 \text{ g}_{oTS}/l$

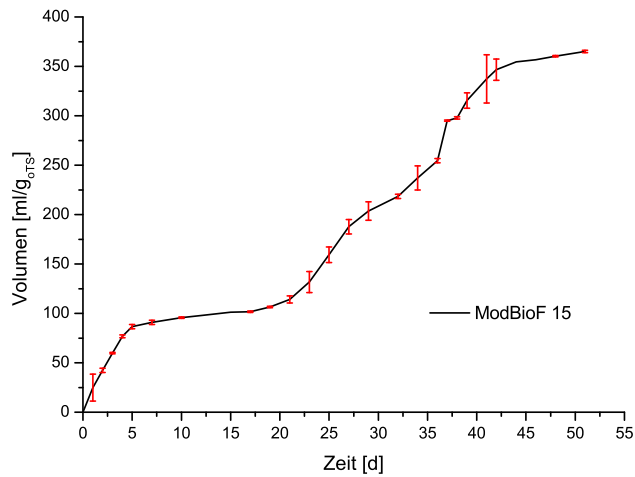


Abbildung A.21: Gasbildungspotential des Modellbioabfalls mit Fett bei einer Raumbelastung von  $15 \text{ g}_{oTS}/l$



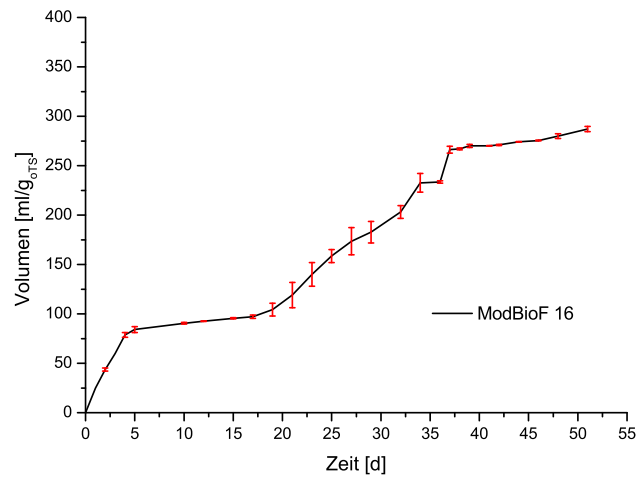


Abbildung A.22: Gasbildungspotential des Modellbioabfalls mit Fett bei einer Raumbelastung von  $16 \text{ g}_{oTS}/l$

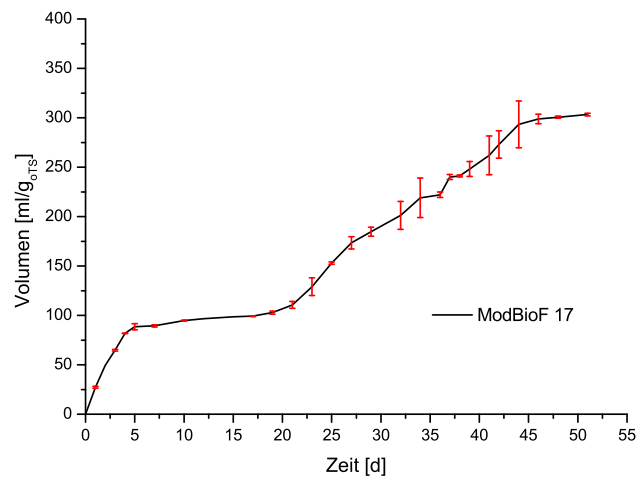


Abbildung A.23: Gasbildungspotential des Modellbioabfalls mit Fett bei einer Raumbelastung von  $17 \text{ g}_{oTS}/l$

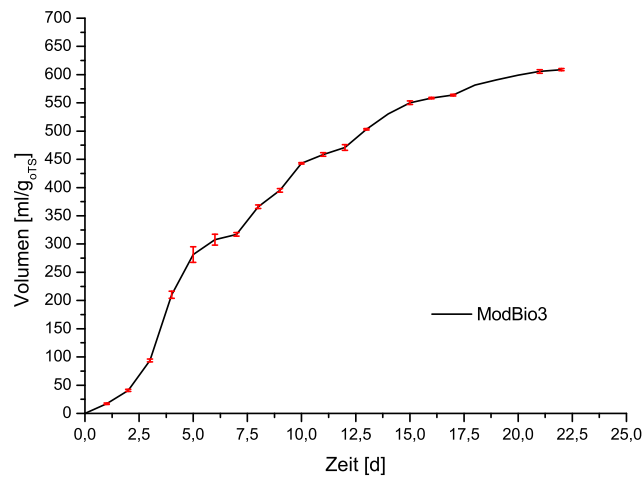


Abbildung A.24: Gasbildungspotential des Modellbioabfalls mit Öl bei einer Raumbelastung von  $3 \text{ g}_{oTS}/l$

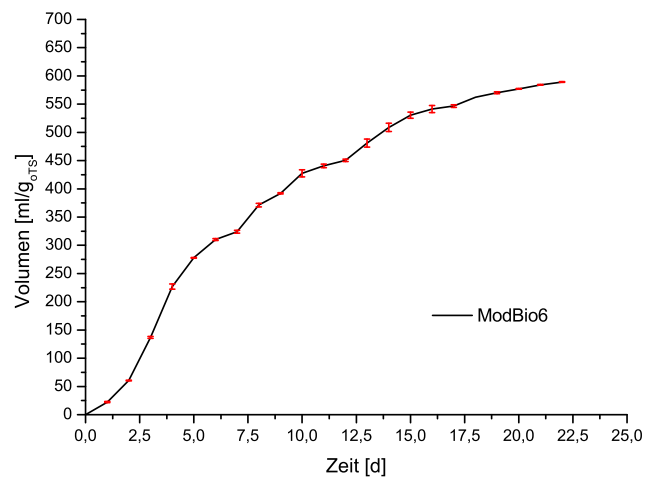


Abbildung A.25: Gasbildungspotential des Modellbioabfalls mit Öl bei einer Raumbelastung von  $6 \text{ g}_{oTS}/l$

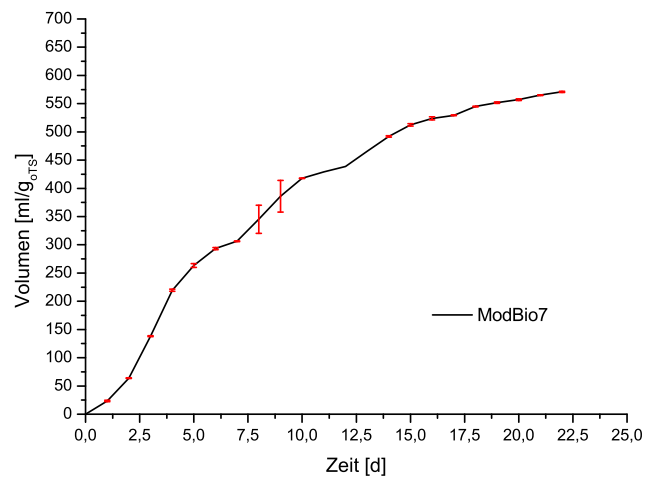


Abbildung A.26: Gasbildungspotential des Modellbioabfalls mit Öl bei einer Raumbelastung von  $7 \text{ g}_{oTS}/l$

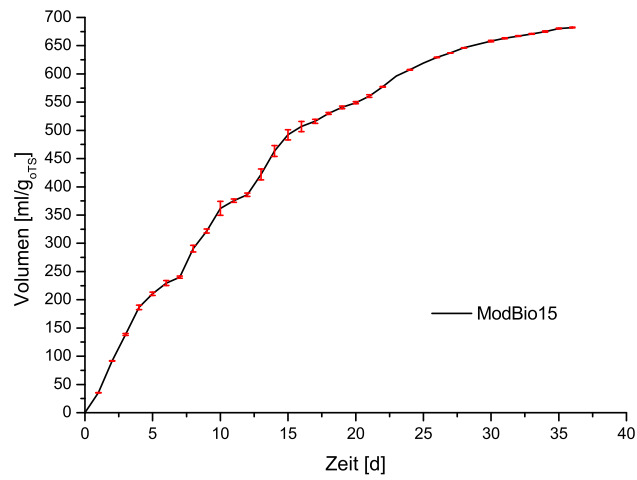


Abbildung A.27: Gasbildungspotential des Modellbioabfalls mit Öl bei einer Raumbelastung von  $15 \text{ g}_{oTS}/l$

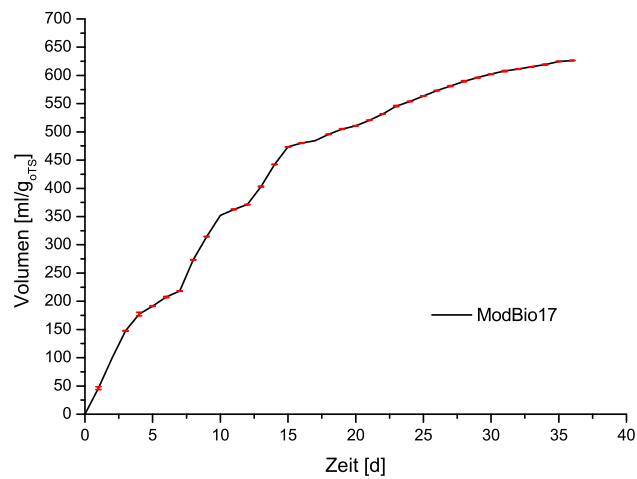


Abbildung A.28: Gasbildungspotential des Modellbioabfalls mit Öl bei einer Raumbelastung von  $17 \text{ g}_{oTS}/l$

### A.3    Untersuchung der Einwirkdauer von $O_2$ auf die Gasproduktion

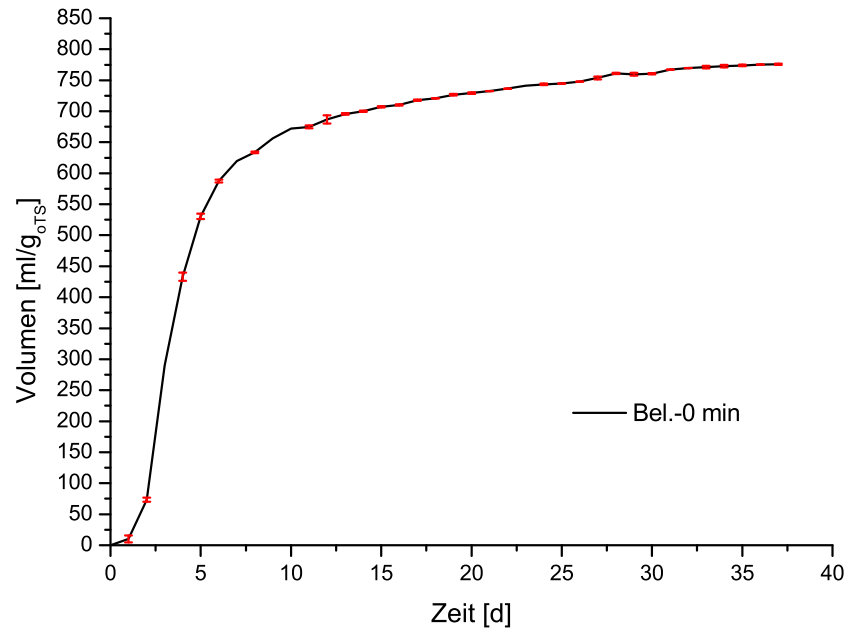


Abbildung A.29: Gasbildungspotential ohne Belüftung

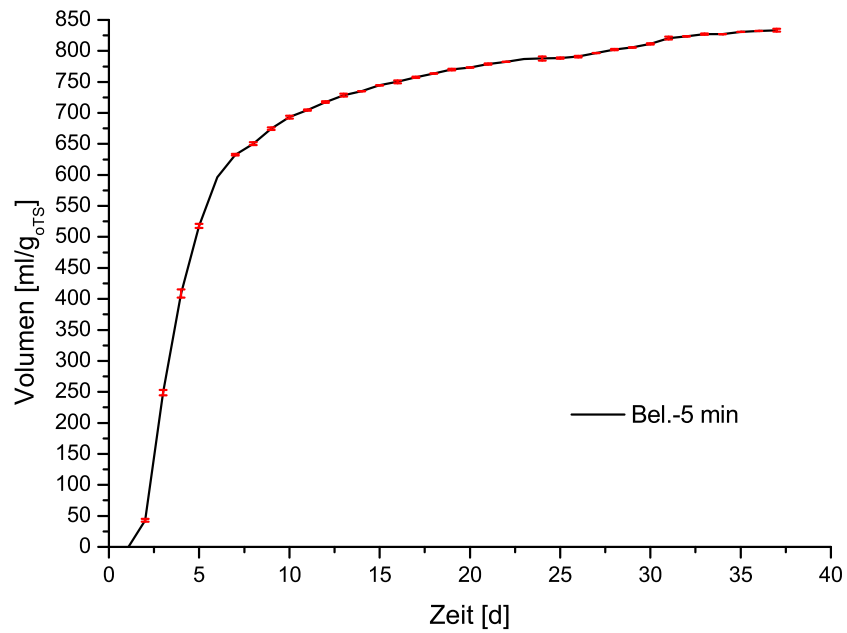


Abbildung A.30: Gasbildungspotential nach 5 min Belüftung

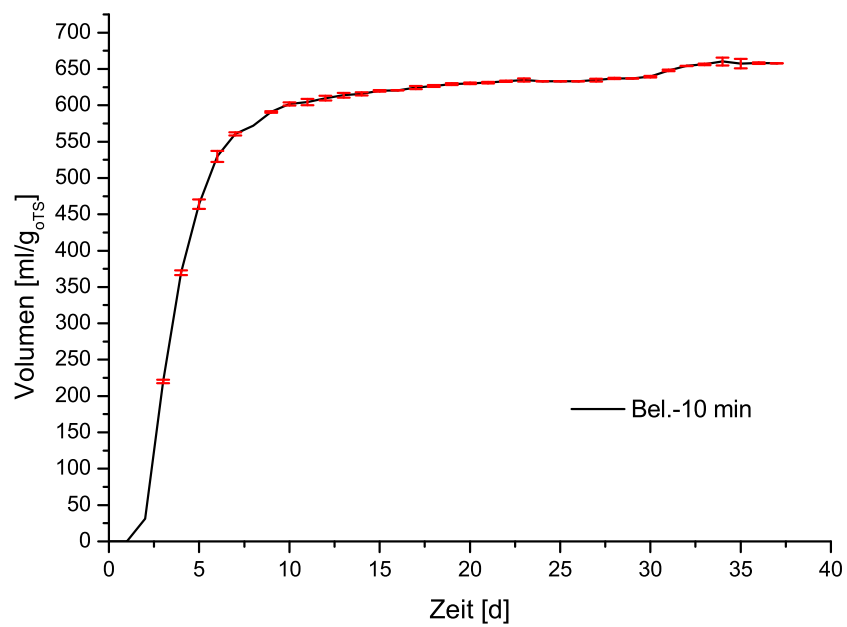


Abbildung A.31: Gasbildungspotential nach 10 min Belüftung

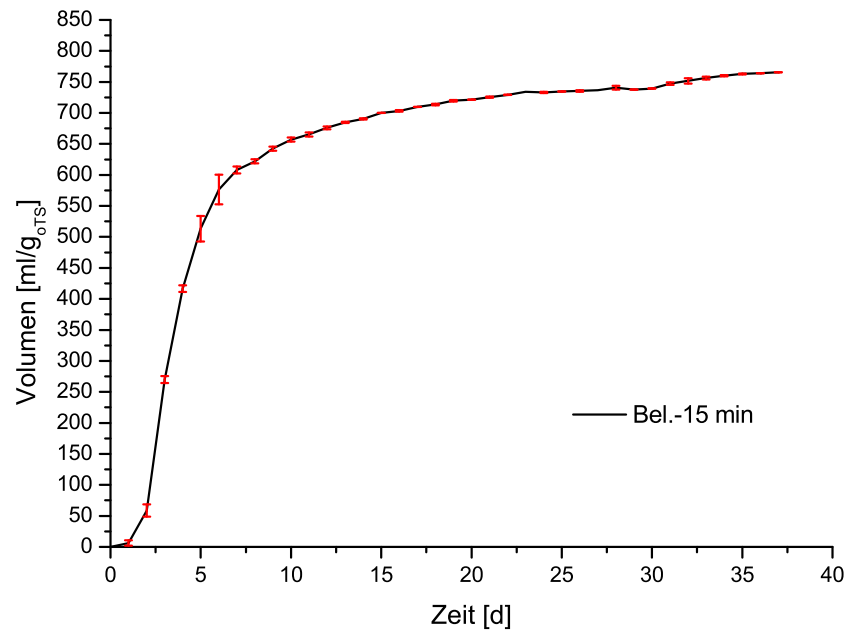


Abbildung A.32: Gasbildungspotential nach 15 min Belüftung

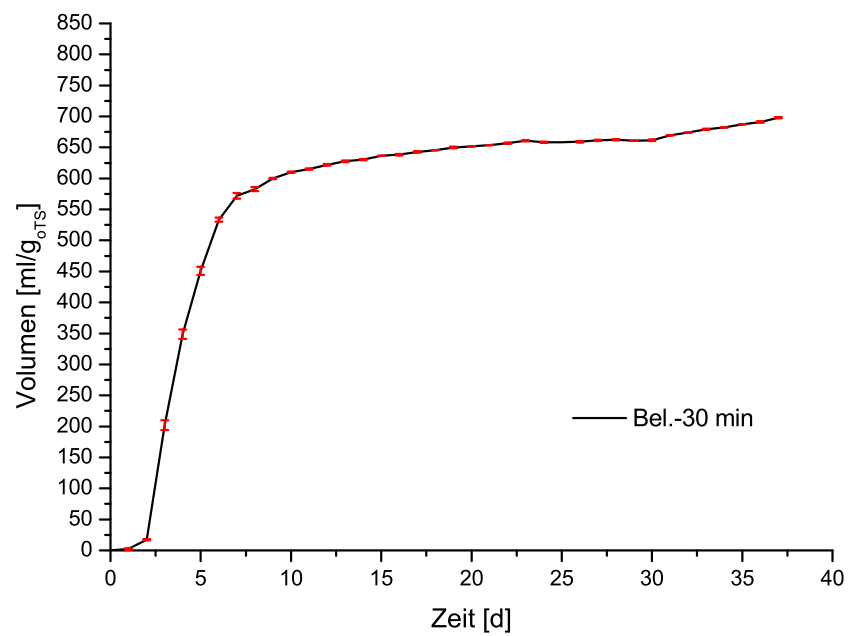


Abbildung A.33: Gasbildungspotential nach 30 min Belüftung

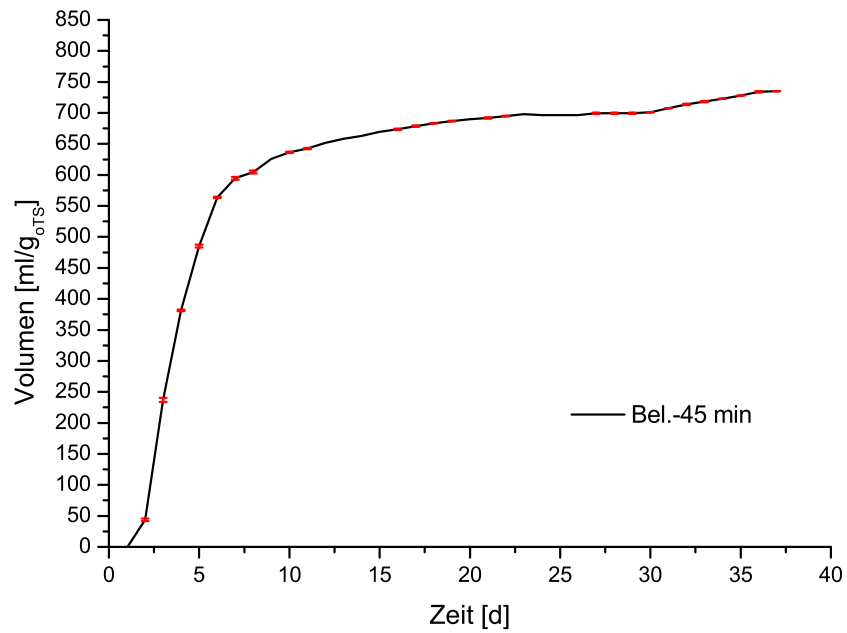


Abbildung A.34: Gasbildungspotential nach 45 min Belüftung

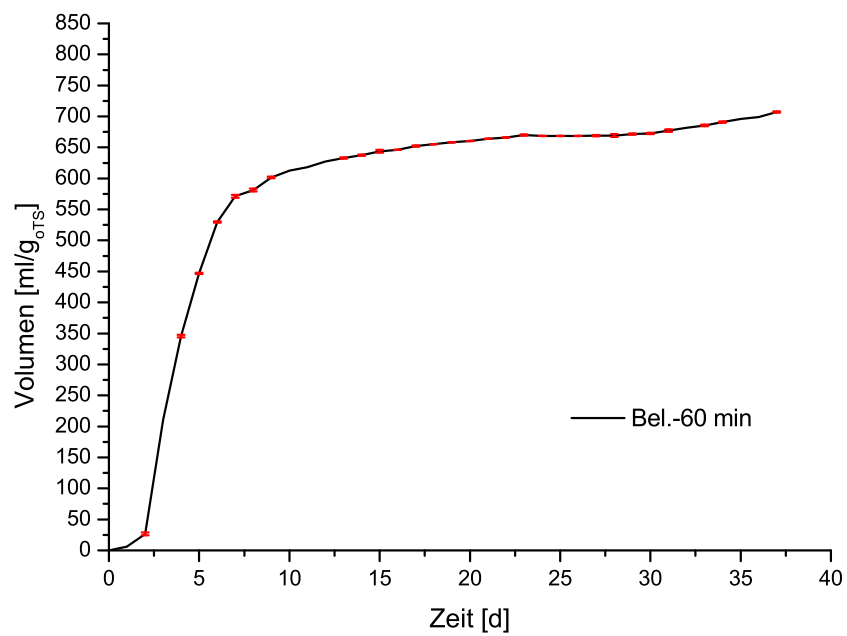


Abbildung A.35: Gasbildungspotential nach 60 min Belüftung



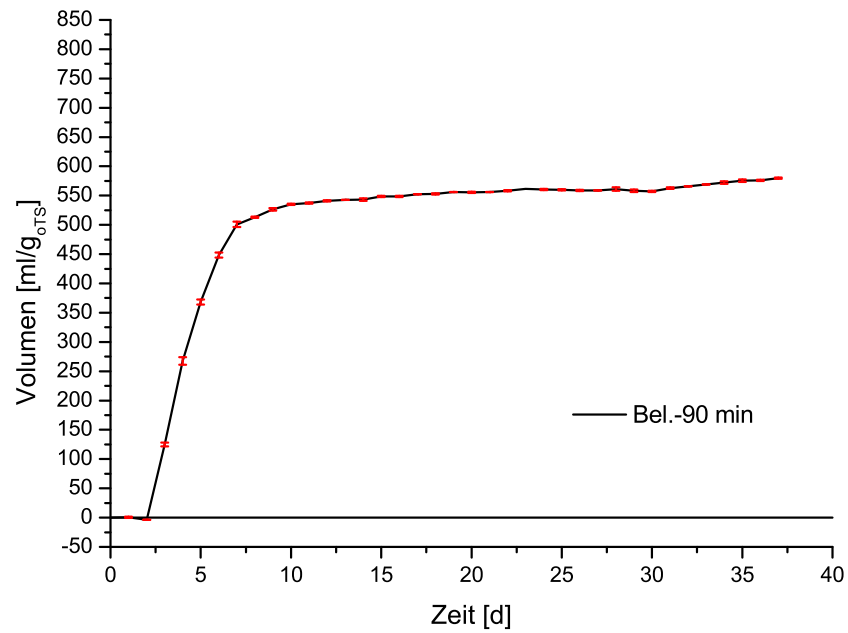


Abbildung A.36: Gasbildungspotential nach 90 min Belüftung

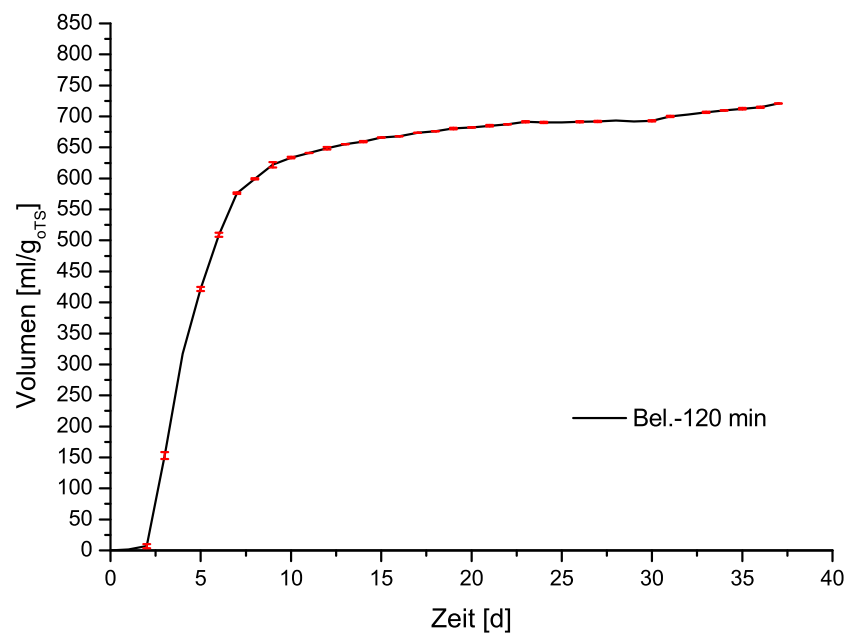


Abbildung A.37: Gasbildungspotential nach 120 min Belüftung

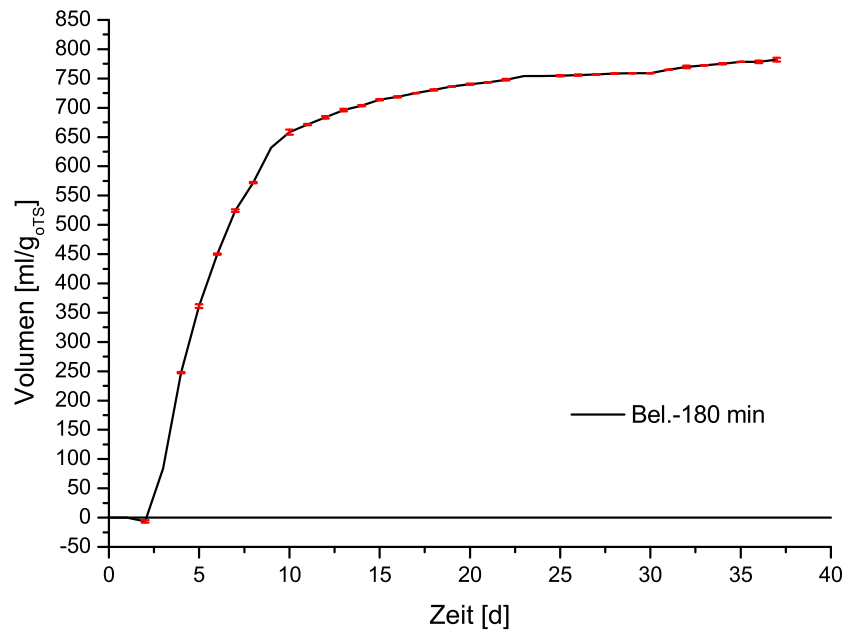


Abbildung A.38: Gasbildungspotential nach 180 min Belüftung

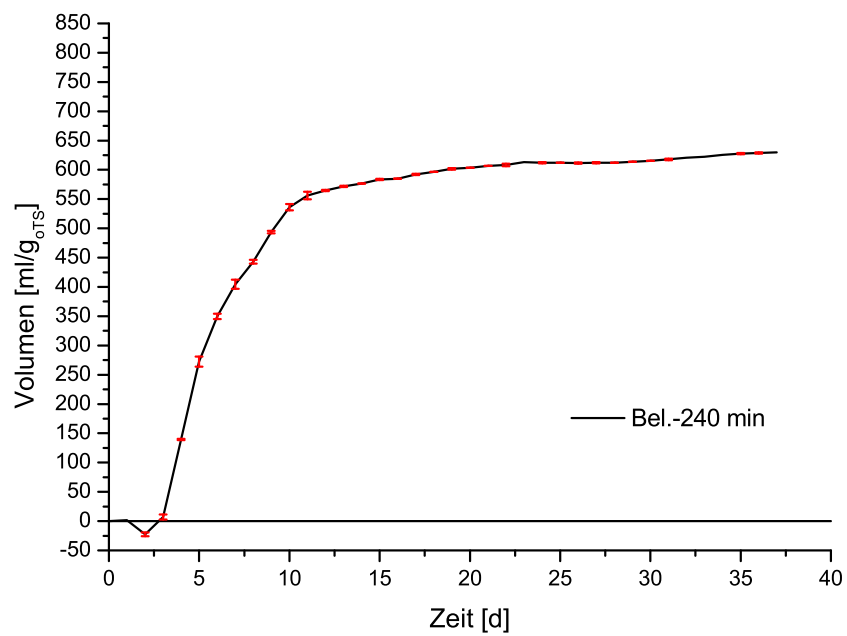


Abbildung A.39: Gasbildungspotential nach 240 min Belüftung

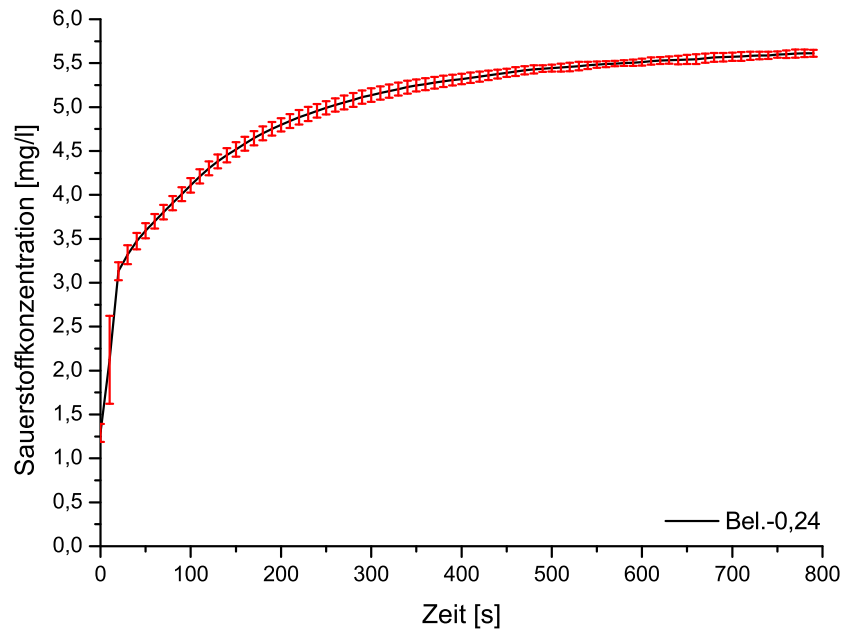
A.4  $k_l a$ -Bestimmung

Abbildung A.40: Sauerstoffaufnahmekurve für Belüftung mit 0,24 l/min

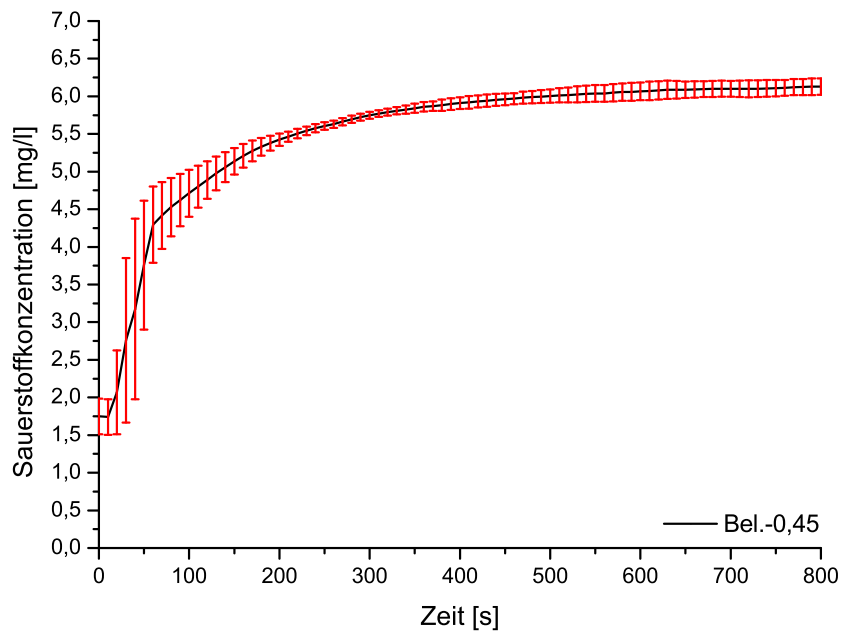


Abbildung A.41: Sauerstoffaufnahmekurve für Belüftung mit 0,45 l/min

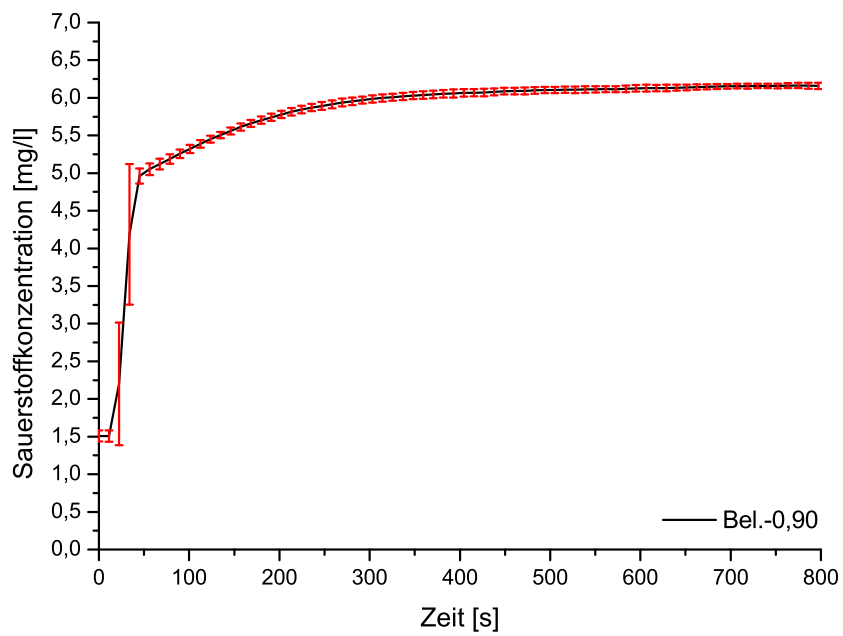


Abbildung A.42: Sauerstoffaufnahmekurve für Belüftung mit 0,90 l/min

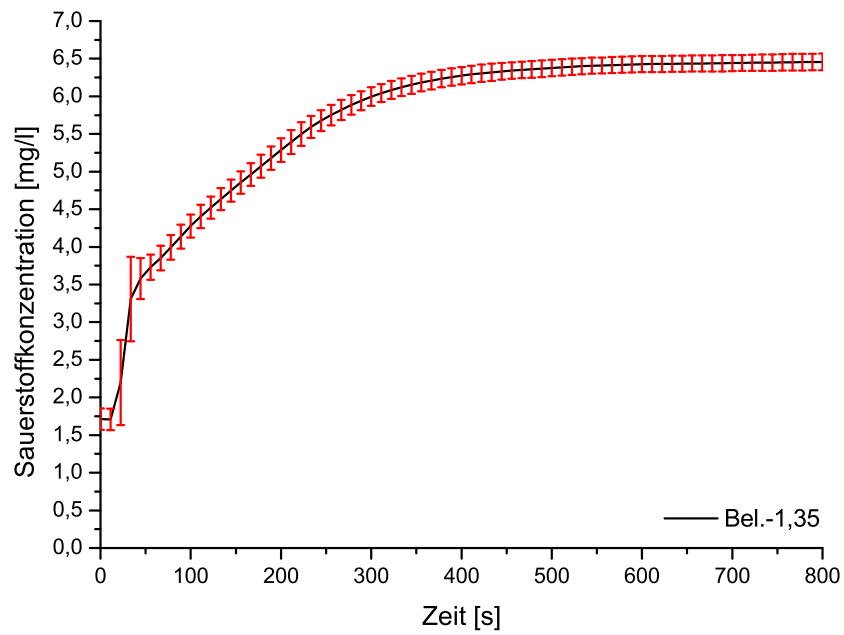


Abbildung A.43: Sauerstoffaufnahmekurve für Belüftung mit 1,35 l/min

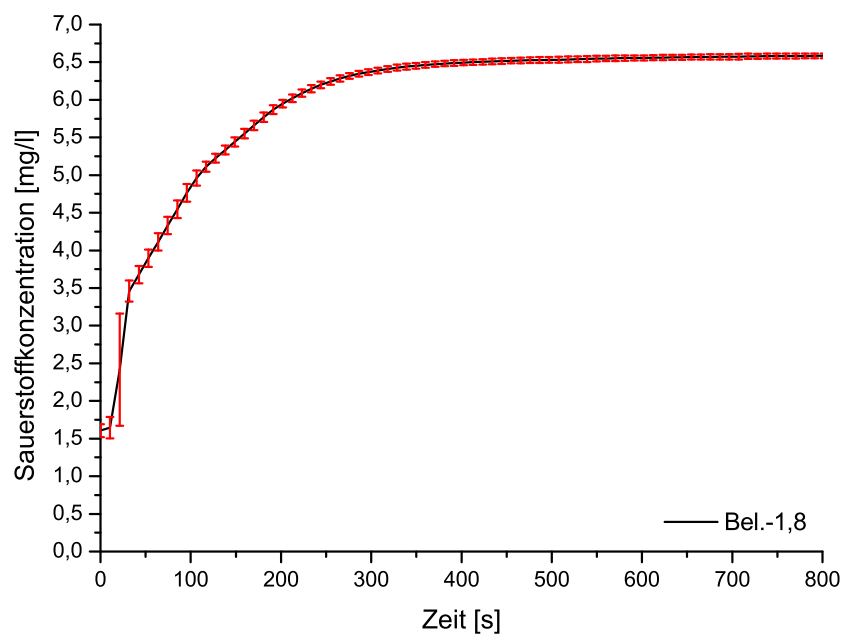


Abbildung A.44: Sauerstoffaufnahmekurve für Belüftung mit 1,80 l/min

## A.5 Organikabbau durch Sauerstoffeintrag

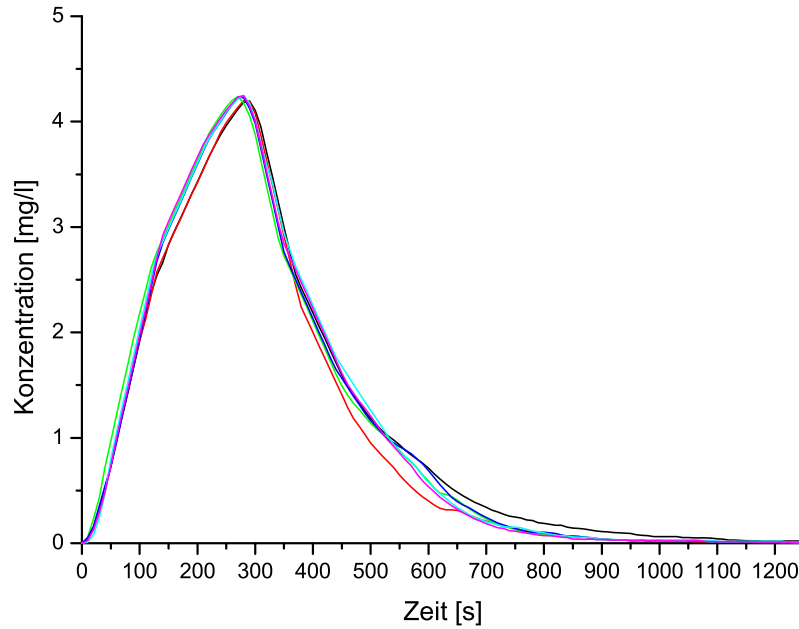


Abbildung A.45: Sauerstoffverbrauchskurven

## A.6 kontinuierliche Versuche

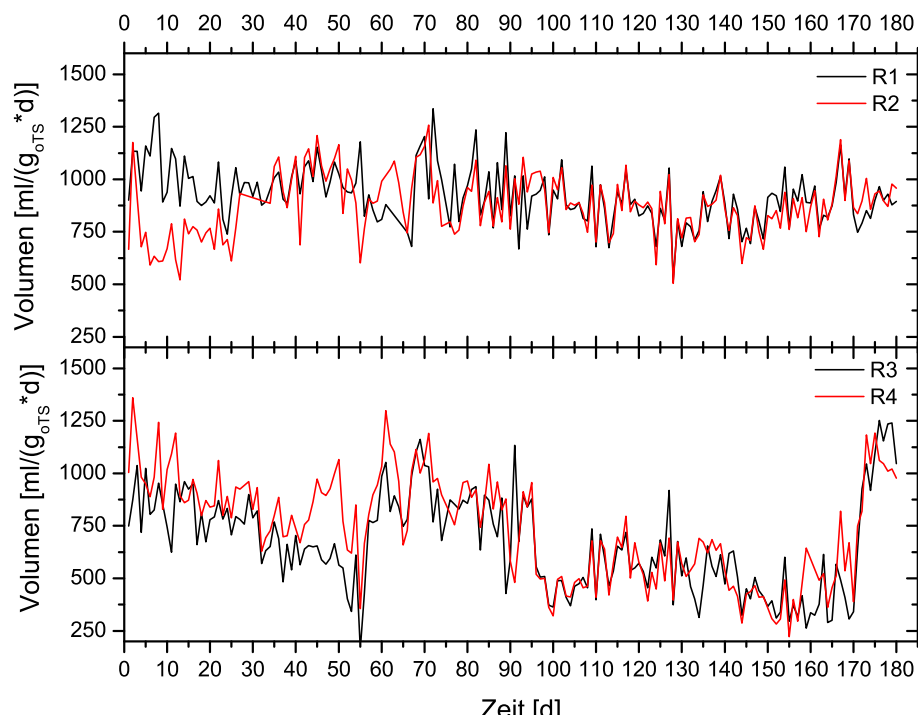


Abbildung A.46: Gesamtübersicht Gasvolumen

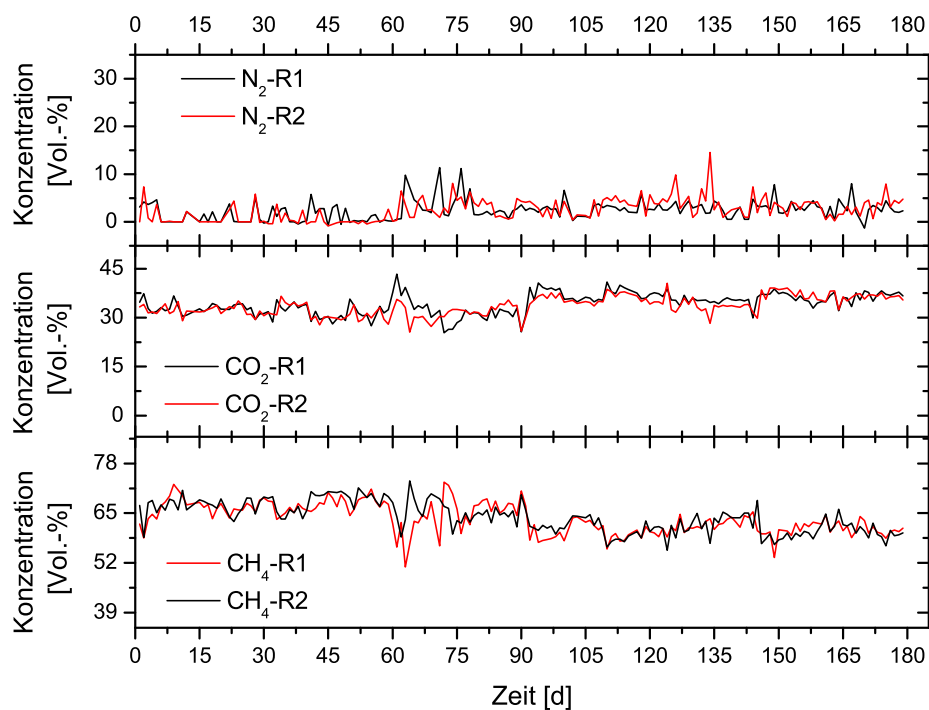


Abbildung A.47: Konzentrationsverlauf von Reaktor R1 und R2

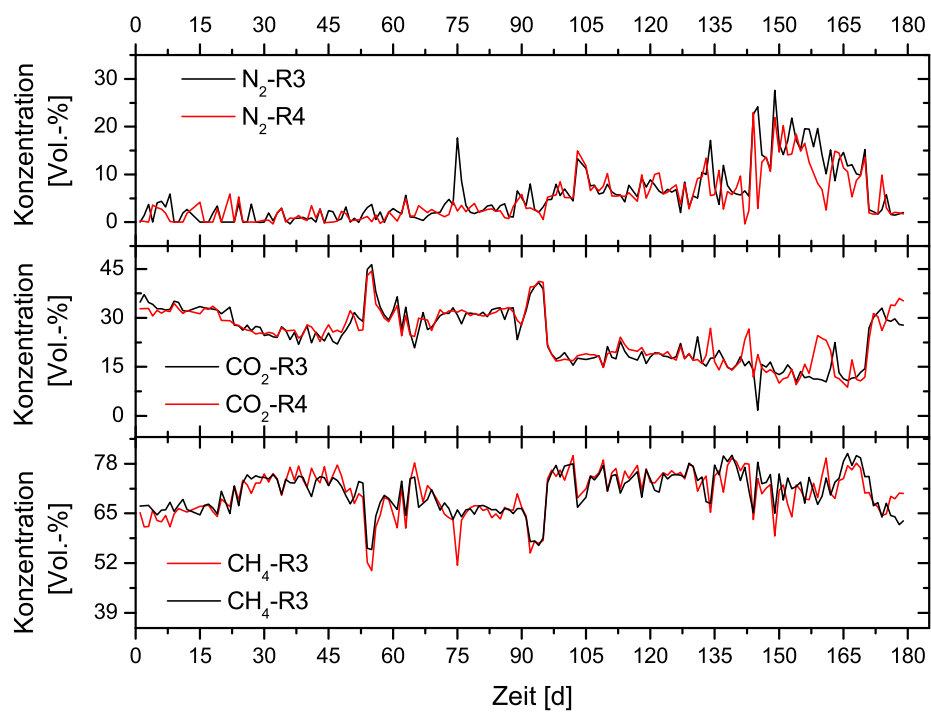


Abbildung A.48: Konzentrationsverlauf von Reaktor R3 und R4



# Anhang B

## Tabellenanhang

### B.1 $\text{H}_2\text{O}_2$ auf die Gasbildung

Tabelle B.1: Einfluss unterschiedlicher Konzentrationen von  $H_2O_2$  auf die Gasbildung (Teil 1)

Tag	Nullversuch		$H_2O_2$ -0,5%		$H_2O_2$ -0,75%		$H_2O_2$ -1,00%	
	Mw	Stabw	Mw	Stabw	Mw	Stabw	Mw	Stabw
1	128	3	25	0	89	55	122	4
2	292	7	135	12	239	72	282	19
3	415	11	237	42	369	61	402	39
4	516	12	355	37	479	48	500	45
5	594	13	441	34	559	44	578	48
6	668	13	520	37	637	40	651	53
7	714	14	571	44	737	65	698	61
8	740	16	600	46	767	61	725	63
9	763	20	625	50	792	56	748	62
10	783	22	644	53	814	53	764	68
11	800	24	662	55	830	47	779	69
12	814	27	681	54	849	48	803	75
13	827	30	693	57	860	48	813	75
14	840	32	702	57	868	46	821	74
15	853	34	710	57	874	46	829	75
16	866	36	717	58	881	47	836	74
17	878	38	723	59	887	47	841	76
18	885	39	730	57	894	46	850	75
19	899	41	744	58	906	46	861	75
20	909	41	753	56	915	46	870	76
21	918	42	760	55	922	46	877	76
22	925	43	767	54	929	46	884	76
23	941	45	784	53	948	47	903	76
24	952	46	797	54	961	47	917	77
25	961	47	811	52	974	48	931	77
26	964	48	816	51	980	47	936	77
27	978	49	832	53	1003	41	955	76
28	980	51	835	54	1006	42	958	77
29	986	51	843	52	1013	43	965	77
30	992	51	850	52	1019	43	972	77
31	996	52	856	52	1026	43	978	79

Tabelle B.2: Einfluss unterschiedlicher Konzentrationen von  $H_2O_2$  auf die Gasbildung (Teil 2)

	$H_2O_2$ -1,25%		$H_2O_2$ -1,50%		$H_2O_2$ -1,75%		$H_2O_2$ -2,00%	
Tag	Mw	Stabw	Mw	Stabw	Mw	Stabw	Mw	Stabw
1	126	10	146	47	121	8	118	3
2	292	16	361	85	287	20	277	17
3	414	26	476	85	402	34	362	71
4	522	37	574	84	502	45	467	77
5	608	51	650	84	583	56	559	104
6	694	68	722	85	656	67	627	113
7	736	66	764	87	702	77	671	124
8	772	78	791	86	734	87	704	133
9	805	93	816	86	765	99	734	149
10	841	121	837	84	790	108	770	151
11	870	139	858	80	812	115	792	161
12	889	139	883	74	833	115	816	160
13	898	139	892	74	842	115	823	160
14	907	139	900	74	850	114	831	160
15	914	139	907	74	857	114	838	160
16	921	139	914	74	864	114	844	160
17	927	139	920	74	870	114	850	160
18	934	139	926	74	876	114	856	160
19	945	140	937	74	887	115	868	159
20	954	140	945	74	896	116	877	160
21	960	141	952	74	903	116	884	160
22	968	140	958	74	910	116	890	160
23	987	140	978	75	929	116	908	159
24	1000	140	992	74	942	116	921	159
25	1014	140	1005	75	954	115	933	161
26	1018	140	1010	75	961	114	936	160
27	1039	139	1031	75	980	117	960	160
28	1042	139	1034	75	985	119	965	161
29	1048	140	1041	75	993	120	973	160
30	1055	140	1048	75	1001	121	982	161
31	1062	140	1054	75	1006	121	989	161

Tabelle B.3: Einfluss unterschiedlicher Konzentrationen von  $H_2O_2$  auf die Gasbildung (Teil 3)

Nullversuch			$H_2O_2$ -0,5%		$H_2O_2$ -1,0%		$H_2O_2$ -1,25%		$H_2O_2$ -1,5%	
Tag	Mw	Stabw	Mw	Stabw	Mw	Stabw	Mw	Stabw	Mw	Stabw
1	124,8	5,1	127,1	3,3	125,9	0,0	125,9	3,3	120,6	4,2
2	314,6	15,6	327,8	7,5	327,8	0,8	330,2	5,8	318,3	7,5
3	446,6	16,3	465,0	10,9	461,4	4,2	470,9	5,8	457,9	7,5
4	526,3	16,8	544,9	13,4	541,3	3,4	552,6	7,5	539,0	10,0
5	619,9	18,9	639,4	16,7	634,6	1,7	649,5	9,2	633,6	13,4
6	708,3	25,0	737,4	19,2	729,1	2,5	748,2	10,8	732,8	10,9
7	749,9	25,5	780,1	20,1	770,7	3,4	791,5	10,8	774,9	12,5
8	790,0	27,5	826,5	30,8	812,4	2,5	834,4	11,7	817,3	14,2
9	817,0	28,6	848,2	23,4	840,5	2,5	862,5	11,7	844,8	15,1
10	826,7	29,3	848,2	23,4	840,5	2,5	862,5	11,7	844,8	15,1
11	844,6	29,5	871,5	20,9	865,0	1,7	887,7	13,4	868,1	15,9
12	867,1	24,3	903,5	20,9	898,7	0,9	916,6	15,9	895,9	16,7
13	885,3	23,6	912,2	20,1	906,9	0,9	924,2	16,7	903,5	17,6
14	901,0	24,3	927,6	20,9	922,9	0,9	939,6	17,5	917,2	17,6
15	910,6	24,3	934,3	20,1	930,2	0,9	949,2	14,2	924,4	10,9
16	921,9	25,0	944,2	20,9	939,5	0,8	956,8	15,0	933,1	21,7
17	934,0	25,0	956,3	20,9	951,6	2,5	967,7	16,7	945,8	22,6
18	945,4	24,8	970,5	20,9	965,8	4,1	977,7	20,9	958,8	24,3
19	953,3	24,1	979,2	20,9	973,9	3,3	985,3	22,6	968,1	25,1
20	963,1	25,0	991,3	20,9	985,4	4,1	996,8	21,7	979,1	25,1
21	969,5	25,4	999,1	20,1	993,2	5,0	1004,6	22,5	985,7	24,2
22	973,3	25,4	1004,5	19,2	999,1	5,0	1009,4	22,5	990,5	24,2
23	981,3	25,4	1013,8	19,3	1007,9	4,1	1018,7	22,5	1000,4	23,4
24	989,8	25,2	1022,0	19,3	1016,7	5,0	1026,3	23,4	1009,2	24,2
25	997,7	25,2	1029,6	20,1	1024,8	5,0	1034,5	23,4	1017,3	24,2
26	1005,9	25,7	1035,6	20,1	1030,9	5,0	1040,5	23,4	1022,8	23,4
27	1012,6	25,7	1043,8	20,1	1038,4	4,1	1048,7	23,4	1029,8	23,4
28	1020,4	25,0	1050,6	20,1	1046,4	5,8	1055,5	25,0	1037,8	23,4
29	1025,0	25,0	1058,0	20,9	1053,8	6,6	1063,5	25,0	1044,6	23,4
30	1026,2	23,7	1060,0	20,9	1057,0	6,6	1065,5	25,0	1047,1	24,2
31	1029,1	24,2	1063,8	20,9	1060,8	6,6	1068,7	25,9	1050,4	25,1

Tabelle B.4: Einfluss unterschiedlicher Konzentrationen von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf die Gasbildung (Teil 4)

	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -2,0%		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -2,5%		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -3,0%		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -3,5%		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -4,0%	
Tag	Mw	Stabw	Mw	Stabw	Mw	Stabw	Mw	Stabw	Mw	Stabw
1	121,8	2,5	117,7	0,0	118,9	3,3	124,2	2,5	126,5	2,5
2	321,3	0,0	314,2	1,7	320,1	0,0	320,1	8,4	324,2	2,5
3	471,6	15,2	454,4	4,2	466,8	5,1	457,3	13,4	463,2	0,0
4	553,9	14,4	537,9	5,0	562,3	4,2	538,5	12,6	541,4	1,6
5	662,0	30,2	634,2	5,9	658,6	3,4	633,6	11,7	636,5	0,9
6	756,0	28,6	725,8	7,5	752,0	5,9	729,9	13,4	738,7	0,8
7	797,5	27,7	767,9	7,5	795,2	5,9	773,2	13,4	783,8	0,0
8	839,3	28,6	809,7	8,4	838,2	6,7	815,0	14,2	826,7	0,8
9	867,9	27,7	838,3	9,2	866,9	5,9	842,5	15,1	855,4	0,0
10	867,9	27,7	838,3	9,2	866,9	5,9	842,5	15,1	855,4	0,0
11	892,5	28,6	863,5	9,2	892,0	5,9	867,6	15,1	880,6	0,0
12	922,0	28,6	895,4	9,2	922,2	6,7	897,2	15,1	909,5	2,5
13	930,3	28,6	904,2	10,1	931,6	6,7	905,4	15,1	917,7	2,5
14	945,1	28,6	919,0	10,0	945,8	5,9	919,6	15,9	932,6	4,1
15	950,5	29,4	926,8	9,2	953,0	5,9	926,2	15,1	938,6	5,8
16	960,4	30,2	936,7	8,4	962,3	5,9	935,5	15,1	948,5	6,6
17	971,4	30,2	948,9	8,4	975,0	6,7	947,7	15,1	958,9	7,5
18	984,4	30,2	963,0	8,4	988,0	6,7	959,5	15,1	970,7	9,2
19	993,1	31,9	972,4	7,5	997,3	5,9	968,2	15,1	978,8	11,7
20	1004,0	31,9	985,6	7,5	1009,4	5,9	979,7	14,2	989,1	12,5
21	1012,4	31,9	992,8	7,5	1016,0	5,1	989,9	13,4	998,1	13,3
22	1018,4	31,9	998,8	7,5	1022,0	5,1	995,8	13,4	1003,5	14,1
23	1027,7	31,9	1008,1	7,5	1031,4	5,1	1006,4	11,7	1012,9	14,1
24	1036,5	32,7	1018,1	6,7	1040,1	4,2	1016,3	9,3	1022,2	15,8
25	1044,6	32,7	1025,6	7,5	1047,7	5,1	1025,6	9,3	1030,4	15,8
26	1051,3	31,9	1032,9	7,5	1054,9	3,4	1032,8	7,6	1037,0	16,6
27	1057,6	32,7	1039,8	7,5	1061,9	3,4	1041,0	7,6	1043,4	15,8
28	1066,2	33,6	1047,8	7,5	1070,5	2,6	1049,5	6,8	1053,1	18,3
29	1073,0	33,6	1055,8	7,5	1105,9	38,0	1058,1	6,0	1060,5	17,4
30	1076,2	33,6	1057,8	7,5	1109,1	38,0	1062,0	5,1	1064,3	18,3
31	1079,5	34,4	1062,2	6,7	1112,4	38,9	1067,0	5,0	1068,1	18,3